

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 15 Février 1909

SECTION DE CHIMIE ET TOXICOLOGIE

ACTION DE L'OZONE

SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES

PAR

AMAND VALEUR

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PHARMACIEN EN CHEF DES ASILES DE LA SEINE

CHEF DU LABORATOIRE DES EXAMENS PRATIQUES A L'ÉCOLE
SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

PARIS

OCTAVE DOIN ET FILS, ÉDITEURS

8, PLACE DE L'ODÉON, 8

1909

Thèse
Paris
1909.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ACTION DE L'OZONE

SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES

38172.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 15 Février 1909

SECTION DE CHIMIE ET TOXICOLOGIE

ACTION DE L'OZONE

SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES



PAR

AMAND VALEUR

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PHARMACIEN EN CHEF DES ASILES DE LA SEINE

CHEF DU LABORATOIRE DES EXAMENS PRATIQUES A L'ÉCOLE
SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

PARIS

OCTAVE DOIN ET FILS, ÉDITEURS

8, PLACE DE L'ODÉON, 8

1909

JUGES DU CONCOURS :

MM. BOUCHARDAT, *Président*;
GAUTIER;
LEBEAU;
MOUREU;
VILLIERS-MORIAMÉ;
FAVREL;
FONZES-DIACON.

JUGES SUPPLÉANTS :

MM. GRIMBERT;
GUERBET;
DELÉPINE;
TASSILY.

CANDIDATS :

MM. BOUGAULT;
COUSIN;
DEFACQZ;

MM. FRANÇOIS;
VALEUR.

ACTION DE L'OZONE

SUR

LES COMPOSÉS ORGANIQUES

INTRODUCTION

C'est une observation fort ancienne, que la chute de la foudre s'accompagne de la production d'une odeur particulière. En 1783, VAN MARUM reconnut que cette odeur prend également naissance quand on fait passer une série d'étincelles électriques dans l'air ou dans l'oxygène, et que ces gaz acquièrent ainsi la propriété d'oxyder directement le mercure.

« En transvasant cet air nous remarquâmes, dit VAN MARUM¹, qu'il avait pris une odeur très forte, qui nous parut être très clairement l'odeur de la matière électrique. »

Cette expérience resta dans le plus profond oubli jusqu'en 1840, époque à laquelle SCHOENBEIN² trouva que l'oxygène provenant de la décomposition électrolytique de l'eau présentait une « odeur électrique » et jouissait d'une activité oxydante remarquable. A cet oxygène électrisé il donna le nom d'*ozone*.

Plus tard, SCHOENBEIN indique un moyen chimique de préparer l'ozone, en oxydant le phosphore humide au moyen de l'oxygène ou de l'air; mais la nature de l'ozone reste encore inconnue, et SCHOENBEIN le considère tour à tour, comme de

¹ VAN MARUM, tome I, p. 112. Traduction française (1785).

² SCHOENBEIN, Comptes rendus, 10, 706 (1840).

l'oxygène négatif, comme un élément analogue au chlore, comme un peroxyde d'hydrogène.

La question suscite alors de nombreuses recherches, dont les plus importantes sont celles de FRÉMY et BECQUEREL, de DE MARI-GNAC, d'ANDREWS et TAIT et de SÖRET.

En 1852, FRÉMY et E. BECQUEREL¹ réussissent à transformer intégralement l'oxygène en ozone, en l'absorbant par le mercure au fur et à mesure de sa production. Ils mettent ainsi hors de doute ce fait, établi par DE MARI-GNAC, que l'oxygène seul concourt à la formation de l'ozone. A la suite de ces travaux, l'ozone apparaît comme de l'oxygène rendu plus actif par l'électricité, et l'on propose généralement de renoncer au nom d'ozone, qui implique l'idée d'un élément nouveau, pour ceux d'*oxygène électrisé*, d'*oxygène actif* ou encore d'*oxygène odorant*.

La question fait un pas en avant avec cette observation de TH. ANDREWS et P.-G. TAIT² que, lors de la production de l'ozone, il y a toujours diminution de volume, et qu'au contraire le volume primitif se rétablit, après destruction de l'ozone par la chaleur.

Enfin les belles recherches de SÖRET³ établissent les points suivants :

1° L'ozone est décomposé au contact de l'iodure de potassium ou d'un arsénite alcalin, mais sans aucune variation de volume⁴.

2° L'augmentation de volume que subit l'oxygène ozonisé, quand il a été soumis à la température de 250 — 300°, est précisément égale au volume d'oxygène absorbé par l'iodure de potassium ou l'arsénite dans le cas précédent.

3° L'essence de térébenthine et l'essence de cannelle absorbent intégralement l'ozone sans le décomposer, et la variation de

¹ FRÉMY et E. BECQUEREL, *Annales chim. et phys.*, 3^e série, **35**, 62 (1852).

² TH. ANDREWS et P.-G. TAIT, *Ann. ch.*, 3^e série, **62**, 101 (1861).

³ SÖRET, *Comptes rendus*, **57**, 604 (1863); **61**, 941 (1865).

⁴ Confirmation d'un fait déjà observé par TH. ANDREWS et P.-G. TAIT, *Philosophical transactions*, 113 (1860).

volume qui en résulte est exactement double du volume d'oxygène absorbé par l'iodure ou l'arsénite alcalins.

4° La mesure comparative des vitesses de diffusion de l'ozone et du chlore à travers un orifice étroit, conduit à attribuer à l'ozone une densité égale à une fois et demie celle de l'oxygène.

Ces travaux aujourd'hui classiques établirent définitivement que la molécule de l'ozone contient trois atomes d'oxygène et doit être représentée par O^3 .

Parallèlement se développe l'étude des propriétés de l'ozone.

En 1882, HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS¹ parviennent à le liquéfier en un liquide bleu, dont OLZEWSKI², TROOST³, LADENBURG⁴ déterminent le point d'ébullition.

En 1876, M. BERTHELOT⁵ démontre la nature endothermique de l'ozone, premier exemple d'une condensation s'effectuant avec absorption de chaleur.

En même temps se perfectionnent les procédés de préparation. On renonce généralement aux méthodes chimiques pour celles qui utilisent l'effluve électrique et dont l'ozoneur de M. BERTHELOT reste l'appareil-type. L'emploi de l'ozone à diverses applications pratiques donne à cette préparation une grande importance; il incite à étudier méthodiquement toutes les conditions qui influent sur le rendement en ozone et contribue ainsi à porter à un haut degré de perfection la préparation de ce gaz⁶.

¹ HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS, *Comptes rendus*, **94**, 1249 (1882).

² OLZEWSKI, *Monatsh. chem.*, **8**, 230 (1887).

³ TROOST, *Comptes rendus*, **126**, 1751 (1898).

⁴ LADENBURG, *Ber. D. chem. G.*, **31**, 2508 (1898).

⁵ M. BERTHELOT, *Comptes rendus*, **82**, 1281 (1876).

⁶ Il n'entre pas dans le cadre de cet ouvrage de traiter de la préparation de l'ozone. Nous nous bornerons ici à noter quelques indications bibliographiques :

HOUEZEAU, *Comptes rendus*, **70**, 1286 (1870); **74**, 256 (1872).

BOILLOT, *Comptes rendus*, **75**, 214 (1872).

THÉNARD, *Comptes rendus*, **75**, 118 (1872).

M. BERTHELOT, *Annales de chim. et de phys.* (5), **40**, 162 (1877).

SIEMENS et HALSKE, *Ber. D. chem. G.*, **25**, 122 (1892).

M. OTTO, *Annales de chim. et de phys.* (7) **13**, 80 (1898).

C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 3667 (1906); *Liebigs Annalen*, **343**, 344 (1905).

Le lecteur trouvera également des renseignements utiles dans l'ouvrage de H. DE LA COUX, *L'ozone et ses applications industrielles*, V^{re} Dunod. éd., 1904.

Dans cette revue rapide de l'histoire de l'ozone, il nous est impossible de passer sous silence deux modes intéressants de production.

Le premier, dont la connaissance est due à H. MOISSAN¹, consiste dans l'action du fluor sur l'eau; il constituerait un procédé de préparation si le fluor n'était pas si malaisé à obtenir. Nous sommes redevables du second à P. CURIE²; ce savant a observé que l'air s'ozonise au contact du radium.

Il nous faut aussi mentionner que E. BRINER et E. DURAND³, en ozonisant de l'oxygène pur à la température d'ébullition de l'air liquide (-194°), ont réalisé récemment la transformation intégrale de l'oxygène en ozone.

Bien avant même que la nature de l'ozone fût établie, les chimistes essayèrent l'action de ce réactif sur les composés organiques.

Deux périodes distinctes apparaissent dans cette étude. Avant 1903, depuis SCHOENBEIN jusqu'à C. HARRIES, on étudie pour ainsi dire un peu au hasard la manière d'être des composés les plus divers vis-à-vis de l'ozone. On observe le plus souvent des oxydations ne présentant aucun caractère particulier quant aux produits formés. Cependant diverses observations intéressantes sont faites au cours de cette période.

HOUSSEAU et RENARD, en 1873, montrent que le benzène et le toluène fixent 6 atomes d'oxygène quand on les traite par l'ozone, en se transformant respectivement en ozobenzène et ozotoluène.

M. BERTHELOT, en 1881, reconnaît que le peroxyde d'éthyle résultant de l'action de l'ozone sur l'éther ordinaire est décomposé par l'eau avec formation d'eau oxygénée.

Enfin, en 1895, M. OTTO, en oxydant l'isoeugénol par l'ozone, obtient la vanilline et fait ainsi connaître le premier exemple d'une rupture de chaîne non saturée, avec formation de pro-

¹ H. MOISSAN, *Annales de chim. et de phys.* (6) **24**, 224 (1891).

² P. CURIE, *Comptes rendus*, **129**, 823 (1899).

³ E. BRINER et E. DURAND, *Comptes rendus*, **145**, 1272 (1907).

duits aldéhydiques. Malheureusement cette observation n'est pas généralisée, et le mécanisme de cette oxydation particulière n'est pas éclairci.

La seconde période s'ouvre en 1903, avec les belles recherches de C. HARRIES et de ses élèves, sur l'action de l'ozone sur les composés non saturés. L'ozone se révèle alors comme le réactif de choix des doubles liaisons. Il est capable de les saturer à la manière des halogènes et de scinder les molécules non saturées, suivant un mécanisme parfaitement établi, aux points mêmes où sont placées leurs doubles liaisons.

Ainsi se trouvent expliqués les résultats de M. OTTO, aussi bien que le fait très anciennement connu de l'absorption de l'ozone par les essences de cannelle et de térébenthine. Ils ne sont que des cas particuliers d'une action beaucoup plus générale.

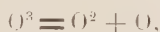
Grâce aux travaux de C. HARRIES¹, l'ozone semble devoir être d'un usage de plus en plus fréquent dans les laboratoires de chimie organique. Il a d'ailleurs été utilisé par divers chercheurs, et notamment par F.-W. SEMMLER, pour établir la constitution de divers produits naturels.

¹ Nous tenons à exprimer à M. C. HARRIES, professeur à l'Université de Kiel, tous nos remerciements pour l'envoi qu'il a bien voulu nous faire des dissertations inaugurales de ses élèves.

GÉNÉRALITÉS

Avant d'étudier en détail l'action de l'ozone sur les diverses fonctions de la chimie organique, il nous paraît utile d'embrasser la question dans son ensemble, de manière à légitimer le plan que nous adopterons, et surtout dans le but de montrer le lien commun qui réunit la plupart des réactions que nous aurons à envisager.

D'une manière générale, l'ozone se comporte comme un oxydant, et comme un oxydant particulièrement actif, en raison sans doute de cette circonstance que l'oxygène résultant de sa décomposition est libéré sous sa forme atomique :



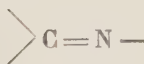
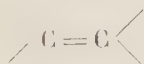
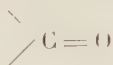
ou plus vraisemblablement encore en raison de sa nature endothermique.

Aussi les travaux des premiers expérimentateurs ont-ils eu pour objet de mettre en relief cette propriété oxydante de l'ozone sur un certain nombre de substances appartenant aux fonctions les plus diverses, et de comparer ce mode d'oxydation avec ceux qui étaient précédemment connus.

C'est encore le point de vue auquel il faut, à l'heure actuelle, se placer pour exposer l'action de l'ozone sur la plupart des composés saturés, et d'une manière plus générale sur tous les corps organiques dont le mécanisme d'oxydation, sous l'influence de l'ozone, nous reste encore inconnu, ou bien se traduit par l'intervention de l'ozone non pas sous sa forme moléculaire O^3 , mais comme producteur d'oxygène actif.

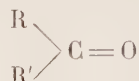
Au contraire, les récents travaux de C. HARRIES et de ses élèves ont apporté des connaissances tout à fait précises en ce qui concerne l'action de l'ozone sur les composés organiques qui possèdent des doubles liaisons.

Considérons à ce point de vue les groupements suivants, dans lesquels plusieurs valences s'échangent soit entre deux atomes d'un même élément, soit entre deux atomes d'éléments différents.

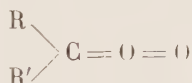


1^o CAS DU CARBONE DOUBLEMENT LIÉ A L'OXYGÈNE (CARBONYLE)

Le groupement carbonyle ¹



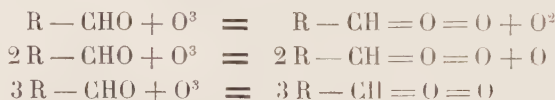
qui existe en particulier dans les aldéhydes, les cétones et les acides, est transformé par l'ozone en groupement peroxyde :



L'ozone réagit dans ce cas non sous la forme O³, mais sous la forme O.

Considérons successivement le cas des aldéhydes, des acétones et des acides.

Aldéhydes. — La formation des peroxydes d'aldéhydes peut être exprimée par l'une des trois équations suivantes :



C. HARRIES ² donne sa préférence à la dernière, sans fournir d'ailleurs d'arguments bien décisifs.

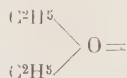
Quoi qu'il en soit, ces peroxydes d'aldéhydes formés à basse température s'isomérisent si on laisse la température s'élever, et se transforment en acides correspondants :



Cette réaction a d'ailleurs beaucoup plus de tendance à se produire avec les aldéhydes aromatiques qu'avec les aldéhydes acycliques.

Le benzaldéhyde est ainsi converti en acide benzoïque par l'action pro-

¹ D'après REMSEN, *Am. chem. J.*, **4**, 50 (1882), l'ozone ne réagit point sur l'oxyde de carbone. Ce résultat s'accorde avec la formule C $\equiv$ O parfois adoptée pour l'oxyde de carbone, et qui fait de ce dernier un composé saturé. Au contraire, l'éther ordinaire qui fonctionne dans beaucoup de cas comme un composé incomplet

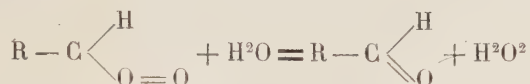


additionne directement l'ozone (Voyez p. 30).

² C. HARRIES, *Liebig's Annalen*, **343**, 326 (1905).

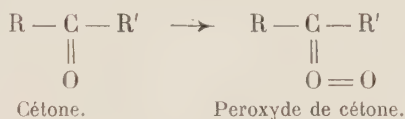
longée de l'ozone, encore n'est-il pas certain que la réaction ne soit pas due à l'oxygène qui accompagne l'ozone plutôt qu'à l'ozone lui-même ¹.

Si l'on traite, au contraire, les peroxydes d'aldéhydes par l'eau glacée, ils se décomposent en régénérant les aldéhydes dont ils dérivent, avec formation d'eau oxygénée :

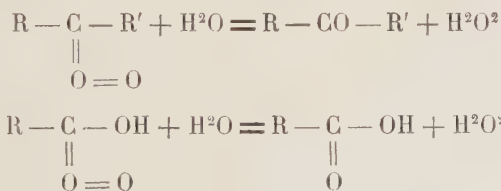


Cette dernière réaction est intéressante à connaître ; elle nous montre les aldéhydes comme particulièrement stables, dans des conditions déterminées, vis-à-vis de l'ozone et nous explique pourquoi l'ozone peut, comme nous le verrons plus loin, être utilisé pour la préparation d'aldéhydes difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

Cétones et Acides. — Ce que nous avons dit de l'action de l'ozone sur les aldéhydes s'applique aussi aux acétones et aux acides. L'ozone se comporte, vis-à-vis du groupement carbonyle que possèdent ces substances, comme vis-à-vis du carbonyle aldéhydique. Il se forme des peroxydes résultant de la fixation d'un atome d'oxygène sur l'oxygène du carbonyle.



Ces peroxydes reviennent facilement, par action de l'eau, aux cétones et aux acides d'où ils dérivent :



De sorte que, finalement, cétones et acides sont recouverts inaltérés.

En réalité, il ne semble pas qu'on ait établi expérimentalement le mécanisme qui vient d'être exposé, dans le cas des cétones et des acides à fonction simple ; mais les expériences de C. HARRIES sur certaines cétones

¹ C. HARRIES, *Ber D. chem. G.*, **36**, 2996 (1903).

non saturées et certains acides monobasiques ou bibasiques à fonction éthylénique ont établi, en particulier pour l'allylacétone et la méthylhepténone, d'une part (voyez page 46), que les acides crotoniques, oléique et élaïdique, d'autre part (voyez page 50) les carbonyles cétonique et acide fixent un atome d'oxygène par l'action de l'ozone.

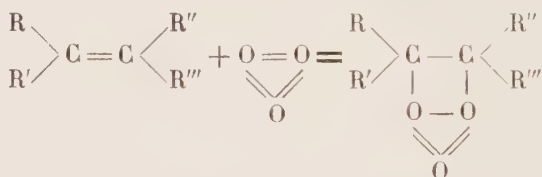
Il résulte de ce qui précède, qu'en se plaçant dans certaines conditions, *les fonctions aldéhydrique, cétonique et acide, sont recouvertes inaltérées après action de l'ozone.*

Cette conclusion, assez inattendue en ce qui concerne le groupement aldéhydrique si aisément oxydable, était utile à établir avant d'aborder l'étude de l'action de l'ozone sur la double liaison unissant deux atomes de carbone.

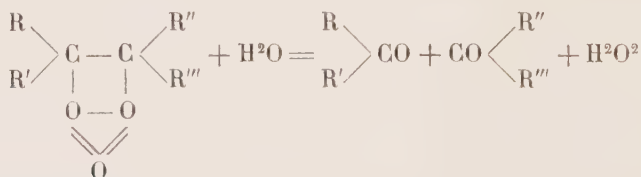
2^e CAS DU CARBONE DOUBLEMENT LIÉ AU CARBONE

Soit un composé organique possédant une ou plusieurs doubles liaisons ; sous l'influence de l'ozone, ce composé fixera autant de molécules d'ozone O³ qu'il possède de doubles liaisons.

Si l'on adopte pour l'ozone la formule de constitution proposée par TRAUBE¹ et BRÜHL², la réaction sera représentée par l'équation suivante :



Ces produits d'addition, auxquels C. HARRIES a donné le nom d'*ozonides*, ont pu, dans un très grand nombre de cas, être isolés et analysés. Ils possèdent la propriété très remarquable de se scinder par l'action de l'eau, en donnant des aldéhydes ou des cétones, suivant que les différents radicaux R'R''R''' représentent ou non des atomes d'hydrogène, en même temps que de l'eau oxygénée prend naissance³.



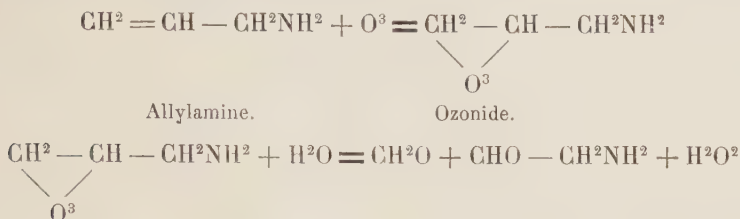
¹ TRAUBE, *Ber. D. chem. G.*, **26**, 1476 (1893).

² J.-W. BRÜHL, *Ber. D. chem. G.*, **28**, 2847 (1895).

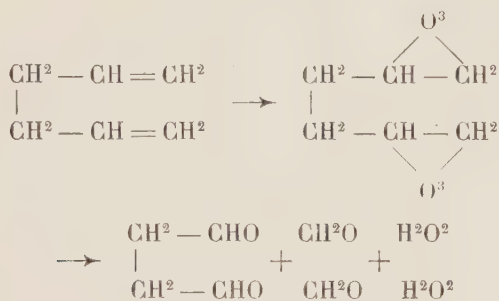
³ L'eau oxygénée n'est naturellement pas décelable dans le cas où elle est capable d'oxyder les produits de la réaction.

Ce fait capital a été établi par C. HARRIES. Pour en montrer toute la généralité, quelques exemples suffiront.

L'*allylamine* fournit un *ozonide* qui se scinde, sous l'action de l'eau, en formaldéhyde et amino-acétaldéhyde :



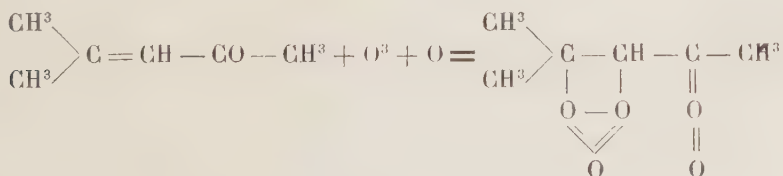
Au *diallyle*, composé deux fois non saturé, correspond de la même façon un *diozonide*, qui se rompt sous l'influence de l'eau en une molécule de dialdéhyde succinique, deux molécules de méthanal et deux molécules d'eau oxygénée :



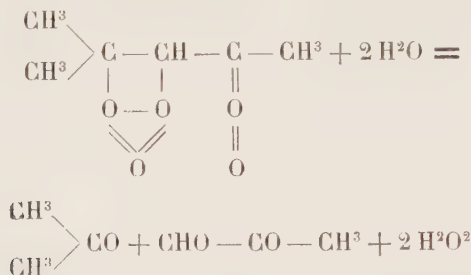
Les composés, qui possèdent une double liaison et un carbonyle aldéhydique ou cétonique, réagissent à la fois par leur double liaison et par leur groupe carbonyle. La première additionne une molécule d'ozone O^3 ; simultanément le groupe carbonyle se peroxyde en fixant un atome d'oxygène. Le produit de l'action est donc un *ozonide-peroxyde* résultant de l'union de quatre atomes d'oxygène à l'aldéhyde, la cétone ou l'acide non saturés.

La scission de ces ozonides-peroxydes, sous l'action de l'eau, se produit suivant les deux modes que nous avons indiqués. La fonction peroxyde régénère simplement la fonction aldéhyde d'où elle dérive. La fonction ozonide, de son côté, se rompt en deux tronçons aldéhydiques ou cétoniques.

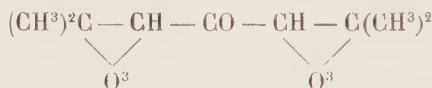
Avec l'oxyde de mésityle, par exemple, la formation de l'ozonide-peroxyde est représentée par l'équation



et sa rupture sous l'influence de l'eau, par la suivante :



Cependant la phorone qui, possédant deux doubles liaisons et une fonction cétonique, devrait fixer sept atomes d'oxygène, n'en additionne en réalité que six, en donnant un diozonide :

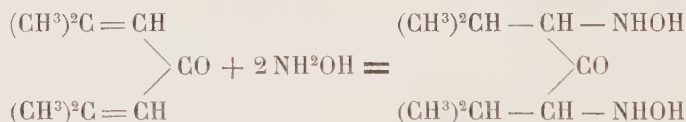


Ce diozonide se scinde par action de l'eau en deux molécules de peroxyde d'acétone



et une molécule de dialdéhyde mésoxalique $\text{CHO} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CHO}$, sans trace d'eau oxygénée; cela établit que, dans ce cas particulier, la fonction cétonique est restée intacte devant l'ozone.

C. HARRIES¹ rapproche de cette réaction la façon dont la phorone se comporte vis-à-vis de l'hydroxylamine; dans ce cas, la fonction cétonique n'est pas touchée davantage, tandis que deux molécules d'hydroxylamine se fixent sur les doubles liaisons :

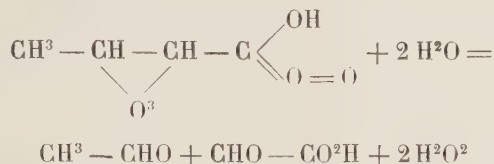


L'acide isocrotonique nous fournit un autre exemple. Cet acide, soumis à l'action de l'ozone, fixe quatre atomes d'oxygène, en donnant un ozonide-peroxyde



¹ C. HARRIES, *loc. cit.*, p. 322.

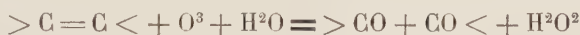
qui se scinde par action de l'eau, avec production d'aldéhyde ordinaire, d'acide glyoxylique et d'eau oxygénée :



Le cas des aldéhydes, acétones et acides non saturés, se ramène ainsi au cas général.

Il est donc légitime d'admettre que l'oxydation par l'ozone de tout composé non saturé donne tout d'abord un ozonide ; si la réaction s'opère dans des conditions où cet ozonide n'est pas stable, en solution aqueuse par exemple, on ne perçoit que les produits de sa décomposition.

La réaction peut alors s'écrire :



Nous rencontrerons un certain nombre de réactions de ce genre dans lesquelles les ozonides n'ont pas été préparés au préalable.

A cette scission de la molécule non saturée, au point même de sa double liaison en deux tronçons de nature aldéhydique ou cétonique, nous donnons le nom de *Règle de Harries*.

Nous aurons à l'invoquer souvent au cours de ce travail.

Cette règle s'applique-t-elle indistinctement dans tous les cas ? En d'autres termes, toutes les doubles liaisons sont-elles équivalentes vis-à-vis de l'ozone ?

Dans la série acyclique, il ne semble pas qu'on ait rencontré d'anomalies. La règle se confirme encore pour la série hydrocyclique ; le cyclopentène, le cyclohexène et les corps analogues fournissent les ozonides attendus.

L'étude de la réaction dans la série cyclique présente un grand intérêt, en raison de la stabilité du noyau aromatique et de l'incertitude qui existe encore sur la présence ou l'absence de doubles liaisons réelles dans ce noyau.

Le benzène et ses homologues fixent trois molécules d'ozone, comme le fait prévoir la formule de Kékulé. Par décomposition de ces trioizonides, sous l'influence de l'eau, le noyau aromatique est rompu en trois tronçons. La réaction est donc absolument normale. Au contraire, dans les dérivés de substitution du benzène, tels que le phénol, le nitrobenzène, l'aniline, le noyau aromatique reste stable vis-à-vis de l'ozone. Faut-il en conclure que, dans ces dérivés, les doubles liaisons n'existent plus ? C'est un point que nous examinerons en détail quand le moment sera venu. Le naphthalène nous présentera une anomalie du même ordre. (Voyez page 66.)

Les stéréoisomères vis-à-vis de l'ozone.

La présence de la double liaison entraîne parfois une isomérisie stéréochimique, dont les acides maléique et fumarique constituent l'exemple classique.

Théoriquement, à deux isomères maléinoïde et fumaroïde correspondent deux ozonides absolument distincts; mais les produits de décomposition par l'eau de ces deux ozonides doivent être identiques.

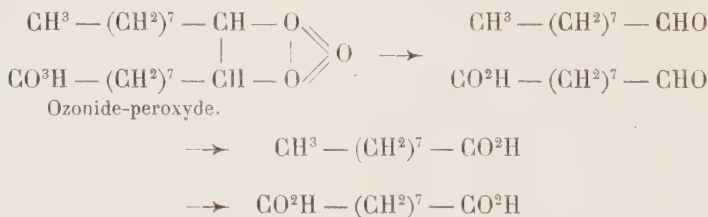
En raison des difficultés de caractérisation des corps de cette série, la non identité des ozonides dérivés des deux stéréoisomères ne semble pas avoir été rigoureusement établie. Par contre, C. HARRIES et ses élèves ont nettement démontré que la scission de ces ozonides sous l'influence de l'eau fournit, dans les deux cas, les mêmes produits. Cette démonstration a porté notamment sur les trois paires d'acides stéréoisomères suivants : crotonique et isocrotonique, maléique et fumarique, oléique et élaïdique, et en outre sur les citrals *a* et *b*.

Nous envisagerons ici brièvement les résultats obtenus dans le cas des acides oléique et élaïdique, acides non saturés de formule $C^{18}H^{34}O^2$. L'action de l'ozone a permis à C. HARRIES et THIEME¹ de confirmer les deux points suivants, antérieurement établis, relativement à la constitution de ces acides :

1° Ces acides sont stéréoisomères.

2° La double liaison γ est comprise entre les neuvième et dixième atomes de carbone.

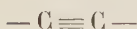
En effet, les acides oléique et élaïdique fournissent, par l'action de l'ozone, des ozonides-peroxydes qui se scindent quantitativement par l'action de l'eau, en donnant l'un et l'autre de l'aldéhyde nonylique et de l'acide aldéhyde azélaïque, en même temps que leurs produits d'oxydation respectifs, l'acide pèlargonique et l'acide azélaïque. Ces résultats s'interprètent aisément avec les formules admises pour les acides oléique et élaïdique.



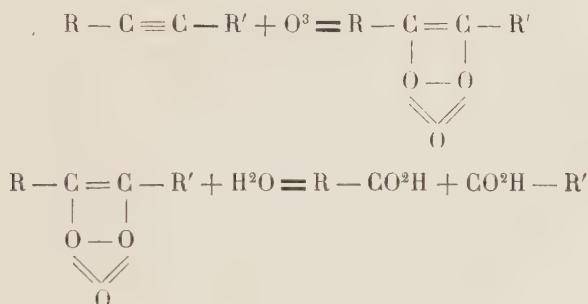
En résumé, les travaux de C. HARRIES nous amènent à cette conclusion, assez inattendue *a priori*, que, dans sa manière d'être vis-à-vis des composés éthyléniques, l'ozone doit être comparé non pas à l'oxygène, mais aux halogènes.

¹ C. HARRIES et C. THIEME, *Liebig's Annalen*, **343**, 357 (1905).

3° CAS DU CARBONE TRIPLEMENT LIÉ AU CARBONE



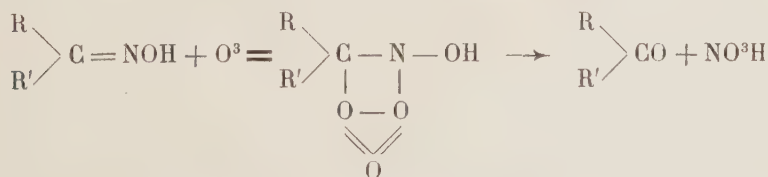
Bien que le nombre des composés acétyléniques qui ont été soumis jusqu'à présent à l'action de l'ozone soit encore restreint, C. HARRIES¹ a pu établir que la triple liaison se comporte vis-à-vis de l'ozone comme la liaison éthylénique. De même que les composés acétyléniques fixent beaucoup plus facilement deux que quatre atomes d'élément halogène, il semble également qu'une seule molécule d'ozone se porte sur la triple liaison. Toutefois la composition des ozonides ainsi formés n'a pu, en raison de leur instabilité, être établie. Leur décomposition par l'eau fournit, par rupture de la molécule à l'endroit de la triple liaison, deux acides, à l'exclusion de produits aldéhydiques :



4° CAS DU CARBONE DOUBLEMENT LIÉ A L'AZOTE



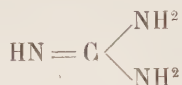
L'action de l'ozone sur les composés azotés renfermant une double liaison entre l'azote et le carbone est à peine ébauchée. Néanmoins C. HARRIES² a observé que l'ozone réagit sur les aldoximes et les cétoximes, en présence de l'eau, en donnant de l'acide azotique et les aldéhydes ou les cétones correspondants. Il est possible qu'il se forme intermédiairement un ozonide :



¹ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 4907 (1907).

² C. HARRIES, *Liebig's Annalen*, **343**, 323 (1905).

Cependant C. HARRIES et LANGHELD¹ ont constaté que la guanidine



reste insensible à l'action de l'ozone.

Le sujet semble donc appeler de nouvelles recherches.

LES OZONIDES²

Définition. — Le mot *ozonide* a été tout d'abord appliqué par SCHÖNBEIN³ à certains oxydes métalliques comme le bioxyde de manganèse, et à diverses substances oxygénées comme la quinone, qu'il supposait contenir l'oxygène sous la forme particulière d'oxygène négatif ou *ozone*, par opposition aux *antozonides* tels que l'eau oxygénée et le bioxyde de baryum, dans lesquels l'oxygène se trouvait, d'après SCHÖNBEIN, sous la forme d'oxygène positif ou *antozone*.

Ce terme d'ozonides, reposant sur une idée inexacte, ne tarda pas à tomber en désuétude dès que la véritable nature de l'ozone fut connue. Cependant récemment E. BOURQUELOT⁴ le tira de l'oubli et, en lui donnant un sens un peu différent de celui que lui avait attribué SCHÖNBEIN, groupa, sous le nom d'ozonides, une série de substances présentant certaines analogies avec les ferments oxydants, mais n'ayant avec l'ozone lui-même, l'ozonide proprement dit, que le caractère commun d'agir comme oxydant sur certains composés et en particulier sur l'acide gayaconique. Il semble préférable de réserver désormais au mot ozonides le sens nouveau et précis que lui a donné C. HARRIES et de les définir : *les produits d'addition de l'ozone aux composés non saturés*.

Préparation. — 1. La préparation des ozonides requiert le plus souvent un oxygène ozonisé à 10 ou 12 p. 100 d'ozone. C'est, en tout cas, la concentration employée dans la plupart des expériences de C. HARRIES. Aux faibles teneurs voisines de 1 p. 100, l'ozone reste souvent sans action appréciable. Cela explique les résultats contradictoires obtenus par différents auteurs.

Parfois cependant, pour éviter une action trop vive, il est nécessaire de diluer l'oxygène ozonisé d'une quantité déterminée d'anhydride carbonique. D'une manière générale, le titre de l'ozone doit être d'autant plus faible que l'action est plus vive.

2. La température à laquelle se fait la réaction doit généralement être maintenue très basse, si l'on veut éviter des décompositions explosives.

¹ C. HARRIES et LANGHELD, *Zeitschrift für physiol. Chem.*, **51**, 377 (1907).

² C. HARRIES, *Liebig's Annalen*, **343**, 323 (1905).

³ SCHÖNBEIN, *Journ. für prakt.*, **86**, 65 (1862).

⁴ E. BOURQUELOT, *Journ. de ph. et de chimie*, 6^e série, **5**, 465 (1897).

Cependant l'éthylène présente cette particularité de réagir sur l'ozone d'une façon tranquille à 15°, et d'une manière explosive à la température d'ébullition de l'oxygène liquide.

Il est même parfois nécessaire de refroidir l'ozone lui-même avant de le faire réagir.

3. En raison de la sensibilité de la plupart des ozonides à l'action de l'eau, il convient d'opérer en milieu rigoureusement anhydre.

4. L'explosivité des ozonides oblige aussi à une grande prudence. Il ne faut agir que sur quelques grammes de substance à la fois et conduire lentement la réaction¹. Pour modérer la réaction, il est nécessaire le plus souvent de recourir à l'emploi d'un dissolvant. On dissout le composé non saturé, sur lequel on veut faire agir l'ozone, dans un solvant anhydre qui doit être volatil dans le vide à basse température et en outre insensible ou très peu sensible lui-même à l'action du réactif.

Les solvants les plus employés sont le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et l'hexane.

La solution doit être d'autant plus étendue que la réaction est plus vive. Ainsi l'ozonisation du propylène ne peut être réalisée qu'en opérant sur une solution dans le chlorure d'éthyle d'un titre ne dépassant pas 3 p. 100.

Les ozonides s'obtiennent par évaporation du solvant dans le vide au-dessous de 20°; on les purifie le plus souvent en les dissolvant dans l'éther acétique et les précipitant de ces solutions au moyen de l'éther de pétrole.

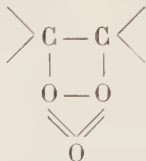
5. Nous avons vu plus haut que les composés non saturés, qui possèdent à la fois une liaison éthylénique et un groupe carbonyle, additionnent quatre atomes d'oxygène en donnant des *ozonides-peroxydes* résultant de la fixation de O³ sur la double liaison et de O sur le groupe carbonyle. C'est une propriété générale de ces ozonides-peroxydes, de se décomposer par l'action ménagée de l'eau et du bicarbonate de sodium, en donnant les ozonides normaux :



Propriétés. — Les ozonides sont généralement des huiles épaisses incolores, parfois des solides vitreux, rarement des corps cristallisés. Ils possèdent des odeurs désagréables. Ils sont généralement solubles dans le chloroforme, l'éther acétique et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'éther de pétrole. Ils sont plus ou moins explosifs; mais quelques-uns d'entre eux peuvent être distillés en partie dans le vide sans décomposition, d'autres se décomposent en perdant de l'ozone et en régénérant le composé non saturé dont ils dérivent.

¹ Le traitement d'un gramme de substance exige environ une heure.

Leur stabilité, pour faible qu'elle soit, est incontestablement plus marquée que celle des peroxydes, sans doute, d'après C. HARRIES, en raison de l'existence dans leur molécule d'une chaîne fermée comprenant cinq atomes :



Les ozonides répondent généralement à des formules moléculaires simples, même quand ils dérivent, comme dans le cas du caoutchouc et de la gutta-percha, de carbures condensés. Quelques-uns cependant possèdent des formules bimoléculaires.

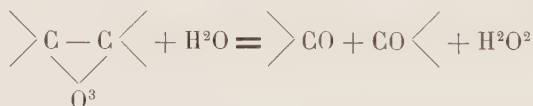
Ils se comportent vis-à-vis du brome en solution acétique comme des composés saturés.

Ils présentent les réactions des peroxydes, décolorant le permanganate de potassium et l'indigo, libérant l'iode de l'iodure de potassium.

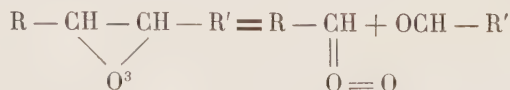
Les ozonides se décomposent d'une manière explosive au contact de l'acide sulfurique.

L'aptitude à être décomposés par l'eau est très variable chez les ozonides. Les uns sont très sensibles à l'action de l'eau et doivent être traités prudemment par l'eau glacée ; les autres au contraire, ceux des carbures hydrocycliques par exemple, exigent l'action prolongée de l'eau bouillante.

Nous avons donné plus haut l'équation de cette décomposition :

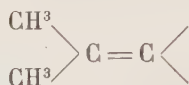


Dans la plupart des cas où des aldéhydes prennent naissance, ils sont accompagnés des acides correspondants, formés d'après un mode de dédoublement légèrement différent :

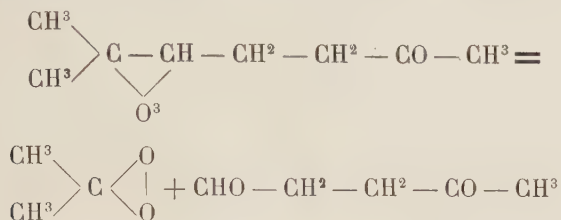


Le peroxyde d'aldéhyde ainsi formé s'isomérise en l'acide correspondant $\text{R} - \text{CO}^2\text{H}$.

Un dédoublement tout à fait analogue se produit très aisément avec les ozonides dérivés des composés possédant le groupement :



Il se réalise alors parfois spontanément en l'absence de l'eau. C'est ainsi qu'au cours de sa préparation ¹ l'ozonide de la méthylhepténone se dédouble partiellement en peroxyde d'acétone et aldéhyde lévulique :



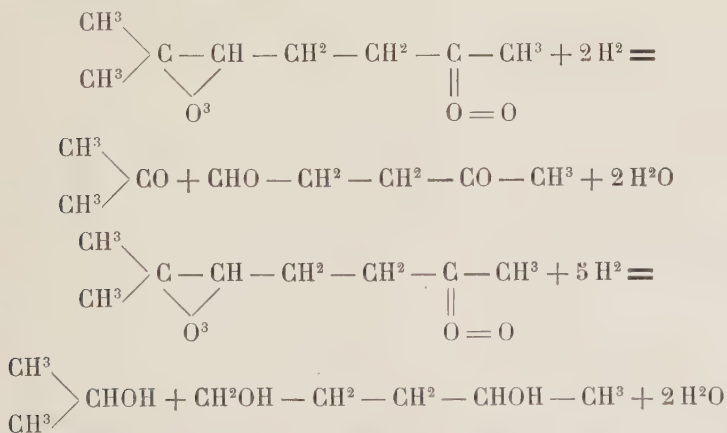
Les ozonides de l'oxyde de mésityle et de la phorone donnent également du peroxyde d'acétone sous l'action de l'eau.

On pourrait à la vérité, dans ce dernier cas, considérer ce peroxyde d'acétone comme formé secondairement par l'action de l'eau oxygénée sur l'acétone. Cette interprétation ne peut plus être admise dans le cas de la décomposition du diozonide du caoutchouc ; on obtient en effet un diperoxyde d'aldéhyde lévulique qui ne peut être préparé au moyen de l'eau oxygénée et de l'aldéhyde lévulique.

Il est donc très vraisemblable que la formation des peroxydes d'aldéhydes et de cétones représente une réaction primaire et non une réaction secondaire.

Les ozonides sont réduits par l'amalgame d'aluminium en milieu éthéré en donnant, suivant les quantités d'agent réducteur en présence, des aldéhydes ou des cétones ou les alcools primaires ou secondaires correspondants.

Avec l'ozonide peroxyde de la méthylhepténone, par exemple, on peut obtenir les deux réactions suivantes :



¹ Ce résultat est surtout obtenu quand on prolonge l'action de l'ozone plus longtemps qu'il n'est nécessaire pour saturer la double liaison, ce que C. HARRIES appelle « surozoniser ».

Cette réaction est précieuse pour déterminer la constitution des ozonides qui ne se laissent pas aisément décomposer par l'eau.

Perozonides. — Outre les ozonides proprement dits et les ozonides peroxydes, il existe encore des *perozonides* résultant de la fixation de quatre atomes d'oxygène sur une double liaison. La question ne semble pas résolue de savoir si ces perozonides représentent bien une variété spéciale d'ozonides, ou bien constituent des produits de décomposition des ozonides proprement dits. Quoi qu'il en soit, le mode de destruction des perozonides par l'eau est de tout point comparable à la rupture des ozonides vrais, sous l'action du même réactif.

OXYDATION PAR L'OZONE ET AUTOXYDATION

Le phénomène connu sous le nom d'*autoxydation* ou oxydation sous l'influence de l'oxygène libre ou de l'air présente-t-il des analogies dans son processus, avec l'oxydation par l'ozone ?

Si l'on considère que les aldéhydes sont lentement convertis en acides au contact de l'air, que certaines doubles liaisons peuvent être scindées par l'oxygène avec production d'aldéhydes et de cétones, qu'enfin un certain nombre de composés non saturés, au premier rang desquels il faut placer l'essence de térébenthine, absorbent l'oxygène et qu'ils acquièrent par cela même des propriétés oxydantes énergiques, il apparaîtra qu'une analogie évidente existe entre les deux ordres de phénomènes.

Cette analogie n'est cependant pas réelle.

1. On a admis pendant longtemps avec SCHÖENBEIN que l'oxydation de l'essence térébenthine dans l'air ou dans l'oxygène s'accompagne de la production d'ozone. Cette oxydation serait analogue à celle du phosphore à l'air humide, avec cette différence toutefois que, dans le cas de l'essence de térébenthine, l'ozone serait absorbé aussitôt sa formation.

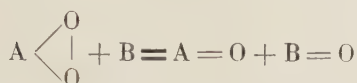
Les travaux de C. ENGLER¹ et de divers collaborateurs obligent à abandonner cette hypothèse. Il est désormais établi que les composés qui, comme l'essence de térébenthine, peuvent jouer le rôle d'autoxydateurs ne transforment pas l'oxygène en ozone, ne le fixent pas non plus à l'état atomique, mais l'additionnent à l'état moléculaire, après avoir rompu l'une des liaisons qui unissent les deux atomes d'oxygène dans la molécule.

L'autoxydateur A donnerait ainsi un peroxyde

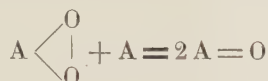


¹ C. ENGLER, *Ber. D. chem. G.*, **30**, 33 (1897); C. ENGLER et WILD, *Ibid.*, **30**, 1669 (1897); C. ENGLER et WEISSBERG, *Ibid.*, **31**, 3046 (1898); **33**, 1090 (1900); C. ENGLER et FRANKENSTEIN, *Ibid.*, **34**, 2933 (1901); C. ENGLER et L. WOHLER, *Zeit. anorg. Chem.*, **29**, 1 (1901).

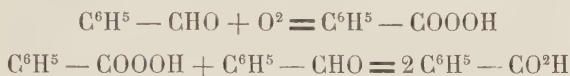
Ce peroxyde, en présence d'un accepteur B, perd la moitié de l'oxygène absorbé :



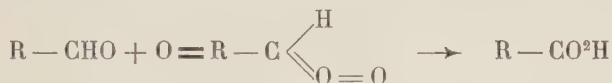
Cet accepteur peut être le sulfate d'indigo, l'iodure de potassium, un arsénite alcalin ou l'autoxydateur lui-même, qui se transforme alors en deux molécules d'un oxyde incapable désormais de fournir de l'oxygène actif :



BÉYER et VILLIGER¹ ont pu mettre en évidence la formation d'un peroxyde de ce genre, dans l'oxydation spontanée du benzaldéhyde. La formation d'acide benzoïque serait due, d'après ces auteurs, à la réaction de ce peroxyde de benzoyle sur l'aldéhyde benzoïque resté inattaqué. On aurait donc successivement :



Ce mode de production des acides serait donc tout à fait différent de celui que réalise l'ozone :



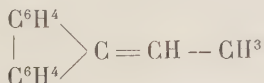
2. La rupture des doubles liaisons par l'action de l'oxygène seul paraît rester le privilège de quelques chaînes de structure particulière.

M. TIFFENEAU² en a signalé deux exemples dans le diphenyléthylène $(C^6H^5)_2C=CH^2$ et le méthoviny1-benzène² $C^6H^5 - C(CH^3)=CH^2$ qui s'oxydent à l'air en donnant de l'aldéhyde formique et respectivement de la benzophénone et de l'acétophénone.

Cette rupture peut évidemment s'interpréter en admettant la formation préalable d'ozonides.

Cette opinion vers laquelle incline M. TIFFENEAU³ trouve un appui incontestable dans une intéressante observation faite par son élève M. DAUFRESNE⁴.

Cet auteur a observé que le diphenylène-propylène



¹ BÉYER et VILLIGER, *Ber. D. chem. G.*, **33**, 1584 (1900).

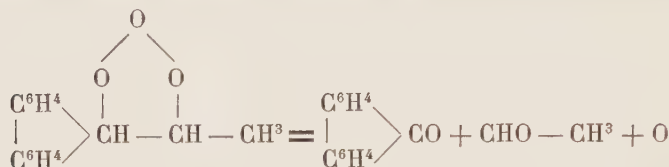
² M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, **27**, 1067 (1902).

³ M. TIFFENEAU, *Annales de chimie et de physique*, 8^e série, **10**, 162 (1907).

⁴ DAUFRESNE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, **1**, 1233 (1907).

absorbe l'oxygène de l'air, en donnant un composé qui résulterait de la fixation de trois ou plus vraisemblablement de quatre atomes d'oxygène sur la double liaison.

Ce composé, que DAUFRESNE considère comme un ozonide, explose quand on le chauffe et paraît se dédoubler spontanément en fluorénone et aldéhyde :



Cette réaction est donc tout à fait comparable à celle que fournirait l'ozone. Elle constitue, jusqu'à plus ample informé, le premier exemple de formation d'un ozonide par action directe de l'oxygène ou de l'air.

Remarquons cependant que cet ozonide est tout à fait comparable aux diperoxydes des carbures fulvéniques obtenus par C. ENGLER et W. FRANKENSTEIN¹ par action directe de l'oxygène.

Le diméthylfulvène $(\text{CH}^3)^2\text{C}=\text{C}^5\text{H}^4$, en particulier, fixe quatre atomes d'oxygène, en donnant un diperoxyde $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^4$ capable de céder la moitié de son oxygène à un accepteur convenablement choisi.

Observons en outre que les peroxydes possèdent la plupart des propriétés des ozonides, avec cependant une stabilité moindre, qui rend leur isolement difficile.

En résumé, la formation d'ozonides au cours de l'autoxydation des composés non saturés ne semble pas établie. Et par suite, il faut conclure que les oxydations réalisées par l'oxygène libre et par l'ozone sur les composés non saturés paraissent s'effectuer suivant des modes essentiellement différents.

Les différents modes généraux suivants lesquels l'ozone réagit sur les composés organiques ayant été exposés, il nous reste à aborder par le détail l'action de ce réactif sur les diverses fonctions de la chimie organique. Nous adopterons dans cette étude l'ordre suivant :

Dans une *première partie* seront exposées les réactions d'*oxydation simple*, dans lesquelles l'ozone n'agit pas sous la forme O^3 , mais sous la forme O .

La *deuxième partie* comprendra l'étude des réactions dans lesquelles l'ozone s'ajoute aux *liaisons éthyléniques* sous sa forme moléculaire O^3 .

Les quelques exemples connus d'addition de l'ozone aux *liaisons acétyléniques* feront l'objet de la *troisième partie*.

Enfin la *quatrième partie* comprendra l'énumération des principales *applications industrielles* de l'action de l'ozone sur les composés organiques.

¹ ENGLER et W. FRANKENSTEIN, *Ber. D. chem. G.*, **34**, 2933 (1901).

PREMIÈRE PARTIE

OXYDATION SIMPLE

Nous examinerons dans ce chapitre les réactions dans lesquelles l'ozone se comporte simplement comme un oxydant. Sauf dans certains cas particuliers, comme celui des aldéhydes par exemple, ce mode d'oxydation ne revêt pas de caractère particulier.

Dans ce chapitre prendront nécessairement place toutes les réactions d'oxydation par l'ozone, dont le mécanisme reste encore obscur.

CARBURES SATURÉS

Méthane. — D'après HOUZEAU et RENARD¹, le méthane ne serait pas attaqué par l'ozone à la température ordinaire.

MAQUENNE² a fait la même observation; mais en dirigeant dans un tube à effluves un mélange d'oxygène et de formène, il obtint de l'acide formique et de l'aldéhyde méthylique.

MAILFERT³ au contraire obtint, dans l'action de l'ozone sur le méthane, les acides carbonique, formique et acétique.

En mettant en contact à froid volumes égaux de méthane et d'oxygène renfermant 50 milligrammes d'ozone par litre, OTTO⁴ constata l'apparition de fumées blanches et mit en évidence la production de formaldéhyde et d'acide formique.

L'action qui d'ailleurs est beaucoup plus nette à 100° se résume donc ainsi :



Cette observation fut confirmée par J. DRUGMANN⁵.

Éthane. — Avec l'éthane, les résultats sont analogues; cependant si on

¹ HOUZEAU et RENARD, Comptes rendus, **76**, 574 (1873).

² MAQUENNE, *Bull. Soc. chim.*, **37**, 299 (1882).

³ MAILFERT, Comptes rendus, **94**, 1187 (1882).

⁴ OTTO, *Annales de chimie et de physique*, 7^e série, **13**, 110 (1898).

⁵ J. DRUGMANN, *Chem. Soc.*, **89**, 939 (1906); W.-A. BONE et J. DRUGMANN, *Proceed. of the chem. Soc.*, **20**, 127 (1904).

réalise l'action à 100°, en présence d'un grand excès de carbure, on isole, outre l'aldéhyde et l'acide acétiques, de l'alcool éthylique et des traces d'eau oxygénée.

La présence de l'alcool établit qu'il est le produit intermédiaire aux dépens duquel prennent naissance, par oxydation ultérieure, l'aldéhyde et l'acide acétiques. Elle fixe le *processus* d'oxydation des carbures saturés sous l'influence de l'ozone¹ :

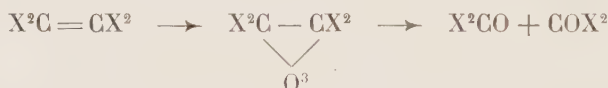


Chloroforme. — L'ozone se dissout dans le chloroforme refroidi par un mélange réfrigérant, en donnant une solution bleue dont la coloration disparaît, par suite du départ de l'ozone, si on laisse la température s'élever. Par une action prolongée, on constate la production de petites quantités d'oxychlorure de carbone formé d'après l'équation² :



DÉRIVÉS POLYHALOGÉNÉS DE L'ÉTHYLÈNE

Les dérivés tétrahalogénés de l'éthylène se comportent d'une manière spéciale vis-à-vis de l'ozone. D'après la règle de C. HARRIES, on devrait obtenir les produits dihalogénés de l'oxyde de carbone :

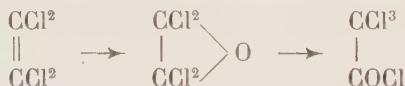


Et de fait il se forme de petites quantités de chlorure de carbonyle dans l'action de l'ozone sur l'éthylène tétrachloré³ :



Mais la réaction principale conduit à un chlorure ou bromure d'acide trihalogéné. Avec l'éthylène tétrachloré, par exemple, on obtient le chlorure de l'acide trichloracétique $\text{CCl}^3 - \text{COCl}$.

La formation de ce composé résulte donc de la fixation d'un seul atome d'oxygène sur l'éthylène perchloré. Il se produit vraisemblablement un oxyde d'éthylène tétrachloré, qui s'isomérisé en chlorure de trichloracétyle⁴ :



¹ J. DRUGMANN, *loc. cit.*

² C. HARRIES, *Liebig's Annalen*, **343**, 340 (1905).

³ A. BESSON, *Comptes rendus*, **118**, 1347 (1894).

⁴ L. HENRY, *Ber. D. chem. G.*, **12**, 1839 (1879); SWARTS, *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 3^e série, **36**, 532 (1898).

Cette transformation est tout à fait analogue à celle des oxydes d'éthylène en aldéhydes ou en acétones et ne représente qu'un cas particulier de la migration dite *pinacolique*.

Si les atomes d'halogènes ne sont pas identiques, l'atome d'halogène le plus actif reste généralement combiné au groupe CO. Ainsi, le dichloro-dibromoéthylène donne naissance, par action de l'ozone, au chlorure de chlorodibromacétyle¹:



Ces résultats correspondent exactement à ceux que E. DEMOLE² a obtenus en oxydant par l'oxygène libre certains dérivés polyhalogénés de l'éthylène. Le dibromo-éthylène dissymétrique fournit ainsi le bromure de bromacétyle,



le tribromo-éthylène, le bromure de dibromacétyle,



enfin le chlorobromo-éthylène dissymétrique donne à la fois le bromure de chloracétyle et le chlorure de bromacétyle :



L'ozone, dans son action sur les dérivés polyhalogénés de l'éthylène, ne paraît donc pas se comporter autrement que l'oxygène.

Éthylène tétrachloré $\text{CCl}^2 = \text{CCl}^2$.

L'oxygène ozonisé réagit facilement sur ce composé vers 30° ; il se forme, outre un peu d'oxychlorure de carbone, du chlorure de trichloracétyle, dont on peut mettre la présence en évidence, soit par l'action de l'eau qui donne de l'acide trichloracétique (A. BESSON), soit par action de l'ammoniaque qui engendre l'amide trichloracétique (SWARTS).

Outre ces produits, A. BESSON³ a isolé un corps solide fondant vers 180°,

¹ SWARTS, *loc. cit.*

² E. DEMOLE, *Ber. D. chem. G.*, **11**, 315 et 1307 (1878).

³ A. BESSON, *Comptes rendus*, **118**, 1347 (1894).

de composition indéterminée, d'odeur désagréable, insoluble dans l'eau et indécomposable par l'eau, et un *liquide* bouillant vers 110° sous 20 millimètres, mais se décomposant avec explosion quand on le chauffe sous la pression ordinaire. La composition de ce liquide répondrait à la formule de l'oxyde d'éthylène tétrachloré.

Le même auteur¹ a constaté que l'oxygène, en présence de la lumière polaire, exerce sur le tétrachloroéthylène la même action que l'ozone.



L'action de l'ozone sur ce composé, à une température un peu inférieure à celle de sa sublimation, donne naissance au bromure de tribromacétyle $\text{CBr}^3 - \text{COBr}$. Le produit de la réaction, traité par l'ammoniaque, fournit en effet du tribromoacétamide (SWARTS)².



Le même traitement appliqué au dichloro-dibromoéthylène conduit au chlorodibromo-acétamide, formé aux dépens du chlorure de chlorodibromo-acétyle $\text{CBr}^2\text{Cl} - \text{COCl}$ (SWARTS).

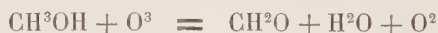


Ce dérivé est oxydé à chaud par l'ozone d'une manière profonde ; on obtient du tétrabromoéthane $\text{CBr}^3 - \text{CH}^2\text{Br}$, de l'acide et de l'aldéhyde dibromacétiques, et du bromure de bromacétyle (SWARTS).

ALCOOLS

Les alcools sont oxydés très lentement par l'ozone avec formation d'aldéhydes et d'acides correspondants.

D'après M. OTTO, l'oxydation de l'alcool méthylique en aldéhyde formique serait représentée par l'équation :



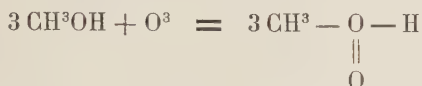
C. HARRIES³ considère cette équation comme incomplète, en ce qu'elle ne tient pas compte de la formation d'eau oxygénée. Il serait, d'après ce savant, beaucoup plus vraisemblable d'admettre qu'une molécule d'ozone agit sur

¹ A. BESSON, Comptes rendus, **121**, 125 (1895).

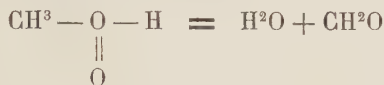
² SWARTS, *loc. cit.*

³ C. HARRIES, *Liebig's Annalen*, **343**, 325 (1905).

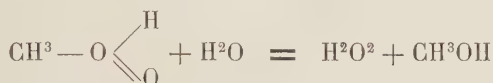
trois molécules d'alcool, en donnant trois molécules d'un peroxyde formé par fixation d'un atome d'oxygène sur l'oxyhydre alcoolique :



Une partie de ce peroxyde se décomposerait ensuite en perdant de l'eau et donnant naissance à l'aldéhyde formique :



Et l'eau ainsi formée décomposerait une autre partie du peroxyde, avec production d'eau oxygénée et régénération d'alcool méthylique :



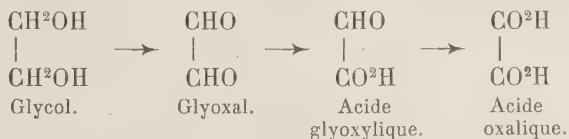
Toutefois ces peroxydes d'alcools n'ont pu être isolés jusqu'ici.

Alcool méthylique. — M. OTTO¹ a fait agir l'air ozoné sec sur l'alcool méthylique, aux températures de 15° et de 50°, et constaté, dans les deux cas, la production de formaldéhyde et d'acide formique. L'oxydation est naturellement plus vive à 50°, et par suite la quantité d'acide formée est plus élevée.

En soumettant l'alcool méthylique en solution aqueuse à 50 p. 100 à l'action de l'ozone, C. HARRIES² a obtenu de l'aldéhyde formique.

Alcool éthylique. — SCHÖENBEIN avait déjà observé la production d'acide acétique aux dépens de l'alcool. HOUZEAU³ a constaté que l'alcool éthylique est oxydé par l'ozone avec formation d'aldéhyde ordinaire, d'acide acétique et d'eau oxygénée. BOILLOT⁴, WRIGHT⁵ et M. OTTO⁶ obtinrent des résultats analogues.

Glycol. — L'action prolongée de l'air ozonisé sur le glycol fournit un mélange renfermant, à côté d'une petite quantité de glyoxal caractérisé à l'état de diphénylhydrazone, des produits acides contenant vraisemblablement de l'acide oxalique et de l'acide glyoxylique (M. OTTO⁶). La transformation probable peut donc être représentée de la manière suivante :



¹ M. OTTO, *loc. cit.*, p. 128.

² C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **36**, 1936 (1903).

³ HOUZEAU, *Comptes rendus*, **75**, 142 (1872).

⁴ BOILLOT, *Comptes rendus*, **76**, 1132 (1873).

⁵ A.-W. WRIGHT, *Am. J. Sc.* [3], **6**, 184 (1874).

⁶ M. OTTO, *loc. cit.*, p. 134.

Peut-être se forme-t-il aussi de l'acide glycolique $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CO}^2\text{H}$; aucun de ces acides n'a d'ailleurs été caractérisé nettement dans le mélange.

Glycérine. — M. OTTO a également réalisé l'oxydation de la glycérine par l'ozone. Il constata la formation de produits aldéhydiques et de composés acides qui ne furent pas autrement caractérisés.

D'après C. HARRIES¹, si l'on soumet la glycérine en solution aqueuse à l'action de l'ozone, et si l'on traite le produit de la réaction par l'acétate de phénylhydrazine, on obtient l'osazone qui correspond à la fois à l'aldéhyde glycérique et à la dioxycétone. Toutefois, C. HARRIES admet comme plus probable la formation de ce dernier composé :



D'après V. GORUP BESANEZ², dans l'oxydation de la glycérine en liqueur alcaline, il se formerait d'abord de l'acroléine, puis des carbonate, formiate et propionate alcalins.

La transformation d'une fonction alcool en fonction aldéhyde par oxydation au moyen de l'ozone peut être aussi réalisée chez les alcools à fonction complexe. C'est ainsi que l'acétal de l'aldéhyde β -oxypropionique (*diéthoxypropanolal*) $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$, est facilement oxydé en solution aqueuse, par l'ozone, en donnant le monoacétal du dialdéhyde malonique (C. HARRIES)³ :



Ce monoacétal se laisse acétaliser de nouveau en donnant un diacétal de composition



d'où l'on peut passer au dialdéhyde malonique



Nous rencontrons ici le premier exemple de l'application de l'ozone à la préparation de composés difficilement accessibles par d'autres méthodes.

Ce dialdéhyde, liquide d'odeur piquante, serait d'après C. HARRIES le véritable dialdéhyde malonique ; il réduit la liqueur de Fehling et ne se colore point par addition de chlorure ferrique, tandis que le dialdéhyde obtenu par CLAISEN⁴ à partir de l'aldéhyde propargylique colore le perchlorure de fer en rouge et répondrait à la formule tautomérique :



¹ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **36**, 1936 (1903).

² V. GORUP-BESANEZ, *Annal. Chem. und Pharm.*, **125**, 207 (1863).

³ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **36**, 3658 (1903).

⁴ CLAISEN, *Ber. D. chem. G.*, 3668 (1903).

ALDÉHYDES

C. HARRIES¹ a montré que l'ozone réagit sur les aldéhydes en donnant des peroxydes qui résultent de l'union d'un atome d'oxygène à l'oxygène aldéhydique. (Voyez page 8.)

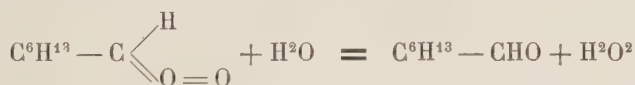
La théorie d'HARRIES sur le mode d'action de l'ozone sur les aldéhydes se justifie surtout par les résultats qu'il a obtenus en étudiant l'action de ce réactif sur les aldéhydes non saturés et aussi sur un aldéhyde saturé, l'œnanthol.

Œnanthol. — Si l'on soumet de l'œnanthol pendant deux heures à l'action de l'ozone, on obtient le peroxyde d'œnanthol $C^6H^{13}-C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown O=O \end{smallmatrix}$ qui présente l'odeur de l'ozone et auquel l'analyse élémentaire et la détermination cryoscopique du poids moléculaire attribuent la formule $C^7H^{14}O^2$.

Si l'on abandonne ce produit à lui-même pendant quelque temps, il se transforme en acide œnanthylique, en même temps que l'odeur d'ozone disparaît :



Au contraire, l'action de l'eau glacée le décompose, en régénérant l'aldéhyde œnanthylique, avec formation d'eau oxygénée :



Le peroxyde d'œnanthol est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique. Sa densité à 8° est de $D=0,9081$; son indice de réfraction $N_D=1,42876$ à la même température, soit pour la réfraction moléculaire $MR=36,885$ (valeur calculée 36,653).

Traité par la soude, il fournit le sel de sodium de l'acide œnanthylique.

Ce peroxyde d'œnanthol se rapproche donc beaucoup par ses propriétés des ozonides.

SUCRES

La mannite et la dulcite sont transformées par l'action de l'ozone en mannose et galactose respectivement².

Le glucose en milieu neutre n'est pas attaqué ; mais, en présence d'alcali,

¹ C. HARRIES, *Liebig's Annalen*, **343**, 326 (1905).

² V. GORUP-BESANEZ, *loc. cit.*

il est complètement oxydé avec formation d'acide carbonique et d'acide formique.

Il en est de même du *saccharose*, mais la réaction est plus lente¹.

ÉTHERS OXYDES

Oxyde d'éthyle. — SCHÖENBEIN² paraît avoir le premier reconnu l'action oxydante de l'ozone sur l'éther. Plus tard VON BABO³ établit que, dans cette réaction, se forment de l'eau oxygénée, de l'aldéhyde ordinaire et de l'acide acétique.

M. BERTHELOT⁴ reprit en 1881 l'étude de cette réaction ; il reconnut que l'eau oxygénée se forme secondairement dans l'action de l'eau sur le produit de la réaction de l'ozone sur l'éther.

Pour obtenir ce composé, on dirige dans l'éther anhydre un courant d'oxygène absolument sec et fortement ozoné. L'ozone s'absorbe en partie, et après plusieurs heures, l'excès d'éther s'étant évaporé sous l'action du courant d'air, on obtient un liquide dense auquel M. Berthelot donna le nom de *peroxyde d'éthyle*.

Le peroxyde d'éthyle peut être porté pendant quelques minutes à -40° sans cristalliser. Quand on le chauffe sous la pression ordinaire, on peut le distiller en partie ; mais l'opération est bientôt interrompue par une explosion.

Le peroxyde d'éthyle se dissout dans l'eau, avec formation d'alcool et d'eau oxygénée qu'on peut séparer par distillation.

La solution aqueuse de peroxyde d'éthyle se comporte vis-à-vis du permanganate de potassium en liqueur fortement sulfurique, comme une solution d'eau oxygénée.

M. BERTHELOT a utilisé cette réaction pour déterminer la composition du peroxyde d'éthyle. Cette méthode a été contrôlée par un dosage colorimétrique de l'acide perchromique formé par l'addition d'acide chromique à la solution aqueuse de peroxyde d'éthyle et par un dosage au permanganate après séparation de l'alcool.

Les quantités d'oxygène actif trouvées par ces trois méthodes ont été respectivement de 11, 10 et 9 p. 100.

Ces résultats concordent avec la formule $(C^2H^5)^4O^3$ qui fait du peroxyde d'éthyle un sesquioxyde.

C. HARRIES et V. WEISS⁵, opérant d'ailleurs dans des conditions différentes, sont arrivés à d'autres conclusions.

¹ C. HARRIES et K. LANGHELD, *Zeitschrift für physiolog. Chem.*, **51**, 373 (1907).

² SCHÖENBEIN, *Journ. f. pract. Chem.*, **66**, 282 (1855).

³ VON BABO, *Liebig's Annalen supp. II*, 265 (1863).

⁴ M. BERTHELOT, Comptes rendus, **92**, 895 (1881). Voyez aussi A.-W. WRIGHT, *Am. J. Sc.* [3], **6**, 184 (1874) ; DUNSTAN et DYMON, *Journ. chem. Soc.*, **57**, 584 (1890).

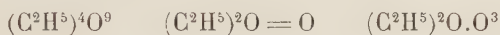
⁵ C. HARRIES et V. WEISS, *Liebig's Annalen*, **343**, 375 (1903).

Ces auteurs font réagir pendant plusieurs heures l'ozone mêlé d'anhydride carbonique sur de l'éther sec fortement refroidi.

L'éther en excès est ensuite évaporé sous pression réduite, et le résidu distillé sous 20 millimètres; entre 40° et 50° passe un liquide épais incolore, qui cristallise en partie sous l'influence d'un refroidissement intense.

Ce composé détone sur la lame de platine; il se décompose par action de l'eau chaude, avec formation abondante d'aldéhyde et d'eau oxygénée. Par l'action de la potasse concentrée, on perçoit l'odeur d'ozone.

Malgré les propriétés explosives de ce produit, C. HARRIES et V. WEISS ont pu néanmoins le soumettre à une série d'analyses élémentaires; les résultats trouvés ont varié entre 15,28 et 25,65 pour le carbone, 6,48 et 7.00 pour l'hydrogène, et ne s'accordent ni avec la formule de M. BERTHELOT qui demanderait 58,54 p. 100 de carbone et 12,19 d'hydrogène, ni avec l'une des formules simples telles que



Il semble donc que l'éther soit capable d'absorber une quantité considérable d'ozone.

Quoi qu'il en soit, l'action de l'ozone sur l'éther ordinaire a besoin, pour être exactement connue, d'études nouvelles, que la nature explosive des produits formés dans cette action rendra particulièrement délicates.

PHÉNOLS

D'après M. OTTO¹, l'action de l'air ozoné sur le *phénol*, en solution aqueuse, aux températures de 15° et de 50°, est assez faible; elle ne paraît donner aucun composé défini; on obtient une petite quantité de produits résineux et on récupère près des $\frac{9}{10}$ du phénol inaltéré.

Le phénol ne se comporte donc pas comme le benzène vis-à-vis de l'ozone (V. page 62).

La même conclusion s'applique, d'après le même auteur, aux trois diphénols dérivés du benzène, *pyrocatechine*, *résorcine* et *hydroquinone*. Dans les conditions indiquées plus haut pour le phénol, ces trois composés ne sont pas sensiblement attaqués. Cependant la pyrocatechine, qui semble des trois isomères le plus sensible à l'action de l'ozone, paraît donner une petite quantité de *purpurogalline*.

Il est assez curieux de noter que l'hydroquinone, pourtant si sensible aux autres agents d'oxydation, reste inaltérée devant de l'ozone.

Ajoutons cependant que, d'après E. MOLINARI², la résorcine et l'hydroqui-

¹ OTTO, *loc. cit.*, p. 135.

² E. MOLINARI, *Ber. D. chem. G.*, 40, 4158 (1907).

none absorberaient facilement l'ozone, tandis que la pyrocatéchine réagirait à peine.

Le tannin est oxydé par l'ozone d'une manière profonde, avec production d'acide oxalique (V. GORUP BESANEZ).

AMINES AROMATIQUES

Le groupement NH^2 des amines grasses ne semble pas être touché par l'ozone, autant qu'on peut en juger par l'action de ce réactif sur l'allylamine (V. page 57). Il n'en est pas de même des amines aromatiques.

M. OTTO¹ a étudié l'action de l'ozone sur l'aniline et la p-toluidine.

Aniline. — Si l'on soumet l'aniline en solution benzénique² à l'action prolongée de l'air ozonisé, soit à 15°, soit à 50°, on constate une oxydation qui se traduit par une coloration brun rougeâtre de la solution benzénique. Des produits de cette oxydation, M. OTTO a pu isoler de la quinone et de l'azobenzène.

L'oxydation de l'aniline par l'ozone peut donc être représentée par les deux équations suivantes :



p-Toluidine. — La p-toluidine $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{NH}^2$ donne, dans les mêmes conditions, du p-azotoluène $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^3$. M. OTTO n'a pu déceler dans les produits de la réaction la présence de la toluquinone. Cela était à prévoir *a priori*. En effet, dans la p-toluidine, la position *para* par rapport à NH^2 est occupée par un CH^3 , il ne peut donc se former de toluquinone ; il est vraisemblable, au contraire, que l'o-toluidine aurait conduit au résultat attendu. C'est d'ailleurs par oxydation de l'o-toluidine que l'on prépare la toluquinone.

DÉRIVÉS IODÉS AROMATIQUES

Iodobenzène. — L'oxygène ozonisé agit lentement sur l'iodobenzène en le transformant en l'iodosobenzène de WILLGERODT :



L'oxydation ne va pas jusqu'au terme iodylé $\text{C}^6\text{H}^5\text{IO}^2$, comme on pourrait s'y attendre, sachant que l'iode est transformé par l'ozone en anhydride iodique³.

Remarquons en outre que, dans ces différentes réactions, l'ozone ne porte point son action sur le noyau benzénique lui-même.

¹ M. OTTO, *loc. cit.*, p. 141.

² Le benzène n'est pas attaqué en présence d'un corps plus oxydable que lui (M. OTTO).

³ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **36**, 2996 (1903).

AMINO-ACIDES

D'après C. HARRIES et K. LANGHELD¹, l'ozone est à peu près sans action sur les amino-acides de la série grasse, tels que le *glycocolle*, l'*alanine*, la *leucine*², la *sérine*, les *acides aspartique* et *glutamique* racémiques, aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline. Toutefois, avec les trois derniers acides mentionnés, on observe la formation d'une petite quantité d'acide azotique.

L'asparagine, en liqueur alcaline, fournit un peu d'acide aspartique inactif. Au contraire, avec la *phénylalanine*, la *tyrosine*, le *tryptophane*, amino-acides de la série aromatique, l'attaque est profonde, surtout en liqueur alcaline; mais le processus de dégradation n'a pu être précisé. Il se forme en tout cas des produits réduisant la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal et réagissant sur la phénylhydrazine.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES

Albumine. — La solution aqueuse d'albumine se trouble sous l'action de l'ozone et devient dichroïque; elle est alors rougeâtre par réflexion et d'un jaune vert par transmission.

Il se forme bientôt un coagulum qui se redissout, en donnant une liqueur acide qui ne possède plus aucune des propriétés de l'albumine³.

Caséine. — D'après V. GORUP-BESANEZ⁴, l'ozone réagit énergiquement sur une solution de caséine. La solution se trouble d'abord, puis s'éclaircit. Elle n'est plus alors précipitable par l'acide acétique, mais se coagule par la chaleur.

Suivant le même auteur, quand on fait agir l'ozone sur le lait, c'est la caséine qui est tout d'abord attaquée bien avant les matières grasses.

C. HARRIES⁵ a fait réagir l'ozone sur une solution de caséine dans la soude décimormale, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ne donnât plus de précipité. La solution ainsi obtenue renferme de l'acide azoteux et de l'acide azotique, mais pas d'eau oxygénée; elle fournit de plus une osazone qui renferme la presque totalité du phosphore de la caséine; cette osazone se décompose vers 200°.

C. HARRIES⁶ et K. LANGHELD⁶ ont étudié systématiquement les produits formés par la rupture de la caséine en solution alcaline, sous l'influence de

¹ C. HARRIES et K. LANGHELD, *Zeitschrift für physiol. Chem.*, **51**, 373 (1907).

² Cependant, d'après V. GORUP-BESANEZ, l'ozone attaque la leucine, en milieu alcalin, en donnant de l'aldéhyde valérique, de l'acide cyanique et de l'acide butyrique.

³ V. GORUP-BESANEZ, *Annalen Chem. und Pharm.*, **110**, 96 (1859).

⁴ V. GORUP-BESANEZ, *Annalen Chem. und Pharm.*, **110**, 100 (1859).

⁵ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **38**, 2990 (1905).

⁶ C. HARRIES et K. LANGHELD, *Zeitschrift für physiol. Chem.*, **51**, 342 (1907).

l'ozone, en employant la méthode de E. FISCHER pour la séparation des amino-acides. Ils ont constaté l'absence complète de phénylalanine et de tyrosine; d'ailleurs la solution caséinique ozonisée ne donne ni la réaction de MILLON ni celle du tryptophane. Il faut donc admettre que le noyau aromatique est scindé par l'ozone, et cela explique la formation de composés susceptibles de se combiner à la phénylhydrazine.

Il paraît résulter des recherches de ces auteurs que le mode de scission de la molécule albuminoïde, réalisé par l'ozone, serait différent de ceux qu'effectuent les méthodes antérieurement employées. Cette dégradation spéciale s'expliquerait par la seule destruction des noyaux aromatiques, sans faire intervenir la rupture des liaisons peptidiques.

COMPOSÉS DIVERS

Le cyanure de potassium est transformé par l'ozone en cyanate¹.

L'ozone agit sur le *ferrocyanure de potassium* en solution aqueuse et le convertit intégralement en ferricyanure de potassium (SCHÖENBEIN). Il est au contraire sans action sensible sur le *carbonyl-ferrocyanure de potassium* (J.-A. MULLER²).

L'ozone réagit violemment sur le *gaz d'éclairage*; il se produit d'épaisses fumées blanches avec élévation de température et, si l'on n'y prend garde, de violentes explosions (MAQUENNE³).

La majeure partie des fumées échappe à la condensation, on ne peut les retenir que par un passage à travers une solution alcaline bouillante.

Il se forme surtout de l'acide formique, de l'aldéhyde méthylique et aussi le produit de condensation de cette dernière (méthylénitane), qui prend naissance par l'action de l'alcali sur le méthanal.

L'acide urique absorbe l'ozone avec une grande activité; il se forme de l'allantoïne et de l'urée⁴.

La nitroglycérine et la dynamite font explosion au contact de l'ozone; les poudres au picrate de potasse se décomposent lentement (JOUGLET⁴).

L'indigo est transformé en isatine⁵.

L'ozone décolore les matières colorantes végétales⁶. Par contre, il colore en bleu la teinture de gayac (SCHÖENBEIN).

¹ V. GORUP-BESANEZ, *Annal. der Chem. und Pharm.*, **110**, 86 (1859).

² J.-A. MULLER, *Bull. Soc. chim.*, **29**, 1160 (1903).

³ MAQUENNE, *Bull. Soc. chim.*, **37**, 298 (1882).

⁴ JOULET, *Comptes rendus*, **70**, 539 (1870).

⁵ ERDMANN, *Journ. f. Prakt.*, **71**, 209 (1857).

⁶ LEEDS, *Chemical News*, **40**, 86 (1879); WITZ, *Polyl. J. Dingler*, **250**, 272 (1883).

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE L'OZONE SUR LES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES

Nous avons vu dans les généralités que l'ozone réagit sur les composés qui possèdent une ou plusieurs doubles liaisons s'échangeant de carbone à carbone, en se fixant, à raison d'une molécule O^3 , sur chacune d'elles.

Nous avons étudié les propriétés générales de ces ozonides et montré, en particulier, comment ils sont détruits par l'eau, avec formation d'eau oxygénée et d'aldéhydes ou de cétones.

Il en résulte que, dans l'action de l'ozone en présence de l'eau sur un composé éthylénique, il est légitime d'admettre la formation transitoire d'un ozonide.

Dans les réactions que nous allons exposer, nous signalerons au passage les propriétés des ozonides quand ceux-ci auront été isolés.

Nous étudierons successivement les différents cas suivants, où l'action de l'ozone porte sur une ou plusieurs doubles liaisons :

A *d'une chaîne acyclique,*

B *d'un ou plusieurs noyaux aromatiques,*

C *d'une chaîne fermée hydrocyclique.*

CHAPITRE I

ACTION DE L'OZONE SUR LES LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES EN CHAÎNE ACYCLIQUE

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

Éthylène. — Parmi les carbures éthyléniques, l'éthylène a été le premier soumis à l'action de l'ozone. SCHÖENBEIN¹, en 1868, observa qu'il se forme d'abondantes fumées blanches, et il put caractériser l'acide formique comme produit de cette action.

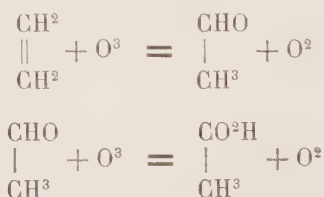
HOUEAU et RENARD², ayant fait réagir sur l'éthylène de l'oxygène ozonisé renfermant 60 milligrammes d'ozone par litre, constatèrent une détonation violente.

Avec de l'ozone plus faible, la réaction est plus modérée : il se produit des fumées blanches absorbables par l'acide sulfurique étendu, et l'on peut reconnaître la présence des acides formique et carbonique.

MAILFERT³ indique, comme produits de l'action de l'ozone sur l'éthylène, les acides carbonique, formique et acétique.

M. OTTO⁴, en soumettant l'éthylène à l'action d'un volume égal d'oxygène ozoné renfermant 50 milligrammes d'ozone par litre, a obtenu de l'aldéhyde et de l'acide acétique.

Il représente la réaction par les deux équations suivantes :



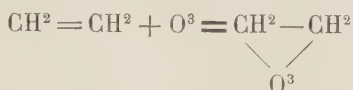
¹ SCHÖENBEIN, *Journ. für praktische*, **105**, 234 (1868).

² HOUEAU et RENARD, *Comptes rendus*, **76**, 573 (1873).

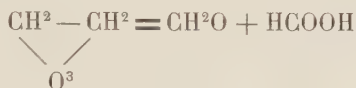
³ MAILFERT, *Comptes rendus*, **94**, 1187 (1882).

⁴ M. OTTO, *loc. cit.*, p. 114.

D'après C. HARRIES¹, l'éthylène suivrait la règle générale et additionnerait une molécule d'ozone en donnant un ozonide :



Cet ozonide se décomposerait ensuite, avec formation de méthanal et d'acide formique :

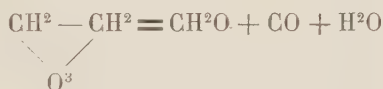


Cette manière de voir a été, dans la suite, vérifiée expérimentalement par J. DRUGMANN².

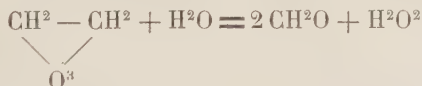
Ce savant a constaté l'existence d'un produit d'addition de l'ozone à l'éthylène.

Cet *ozonide* extrêmement explosif se forme, quand on fait agir l'ozone sur l'éthylène à la température d'ébullition de l'oxygène liquide. L'opération est interrompue par une explosion violente. Au contraire, à la température ordinaire et en l'absence de l'eau, l'action est très tranquille, et l'on obtient les produits de décomposition de l'ozonide : formaldéhyde, acide formique, eau et eau oxygénée.

D'après J. DRUGMANN, une partie de l'ozonide se décomposerait directement suivant l'équation



et l'eau ainsi formée réagirait sur une autre partie de l'ozonide, en donnant



Les produits principaux de l'action sont le méthanal et l'acide formique, sans trace d'éthanal ni d'acide acétique.

Il semble donc établi que l'éthylène forme un ozonide très instable, qui est rompu en deux tronçons, suivant la règle de C. HARRIES.

Les homologues de l'éthylène explosent au contact de l'ozone. C. HARRIES et K. HAEFFNER³ ont néanmoins réussi à préparer récemment les ozonides du propylène, de l'amylène et de l'hexylène, en opérant l'ozonisation en solution étendue et à basse température.

¹ C. HARRIES, *Liebig's Annalen*, **343**, 325 (1905).

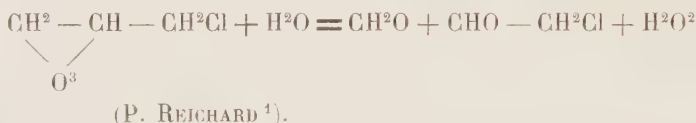
² J. DRUGMANN, *Journal of the chemical Society*, **89**, 939 (1906).

³ C. HARRIES et K. HAEFFNER, *Ber D. chem. G.*, **41**, 3098 (1908).

Propylène, $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH}^2$. Pour préparer l'ozonide du propylène, on fait réagir l'ozone sur une solution à 3 p. 100 de propylène dans le chlorure d'éthyle, refroidie par un mélange d'acide carbonique et d'éther, en ayant soin, pour éviter les explosions, que l'oxygène ozonisé ne soit pas trop riche en ozone et soit lui-même au préalable fortement refroidi.

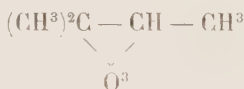
Après évaporation du chlorure d'éthyle, on obtient un liquide épais qui se solidifie en une masse cristalline. L'ozonide du propylène bout à 29°-30° sous 19^{mm},5; il explose violemment quand on le chauffe. En raison de cette dernière propriété, sa composition n'a pu être déterminée. Il est très rapidement décomposé par l'eau avec formation d'eau oxygénée.

Chlorure d'allyle. — Traité par l'ozone, en l'absence de solvant, le chlorure d'allyle s'enflamme avec explosion. En opérant, au contraire, en solution chloroformique, on obtient un ozonide sous la forme d'un sirop clair explosant facilement, qui paraît se scinder par action de l'eau, d'après l'équation



Amylène, $(\text{CH}^3)^2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}^3$. L'ozonisation de l'amyène a été réalisée ² avec de l'ozone à 8-10 p. 100 en opérant en solution dans l'hexane (au $\frac{1}{40}$ ou au $\frac{1}{50}$) refroidie par un mélange réfrigérant. On cesse l'action dès qu'une prise du mélange ne décolore plus une solution acétique de brome.

Le produit brut obtenu après évaporation de l'hexane dans le vide est séparé par distillation dans le vide du peroxyde d'acétone et de l'acide acétique qu'il renferme; on obtient ainsi un ozonide normal $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^3$,



sous la forme d'un liquide mobile.

Un second ozonide, dont la composition est comprise entre $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^3$ et $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^4$, a été obtenu en traitant le produit brut par une solution aqueuse de bicarbonate de soude.

Cet ozonide diffère du précédent par son indice de réfraction, sa densité et sa plus grande explosivité.

Hexylène. — L'hexylène fournit également un ozonide normal $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3$ sous la forme d'un liquide mobile bouillant à 60° sous 12 millimètres, difficilement décomposable par l'eau.

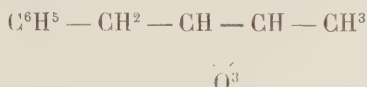
¹ P. REICHARD, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1905).

² D'après MAILFERT, Comptes rendus, **94**, 1187 (1882), l'amyène serait attaqué par l'ozone avec formation des acides carbonique, butyrique et valérianique.

Le *stilbène* s'oxyde lentement par l'action de l'ozone, en présence de l'eau, en donnant naissance à deux molécules de benzaldéhyde ¹ :



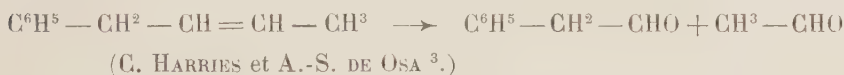
Le *1-phénylbutène-2*, $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$, obtenu par KLAGES ² en réduisant le phénylbutadiène, fournit un ozonide quand on le traite au sein d'un mélange réfrigérant par l'ozone et l'anhydride carbonique rigoureusement secs. Cet *ozonide* répond à la formule



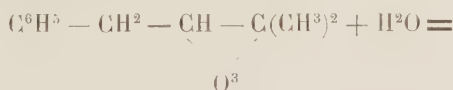
Il forme un sirop épais incolore, d'odeur désagréable. Il distille entre 80° et 100° sous 12^{mm} et explose quand on le chauffe sur la lame de platine ou quand on le met en contact avec l'acide sulfurique.

Il possède les propriétés générales des ozonides ; chauffé avec de l'eau, il se décompose avec formation d'eau oxygénée et d'un produit aldéhydique.

D'autre part, l'oxydation du *1-phénylbutène-2* par l'ozone, en présence de l'eau, fournit du phénylacétaldéhyde et vraisemblablement de l'aldéhyde ordinaire :



Le *1-phényl-3-méthylbutène-2*, $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}^3)^2$, fournit un *ozonide* qui possède des propriétés analogues et se scinde par l'action de l'eau en phénylacétaldéhyde et acétone ⁴ :



En possession de ces résultats, C. HARRIES et A.-S. DE OSA ⁵ ont pu établir la constitution du produit qui se forme dans la distillation du phosphate de *1-phényl-3-aminobutane*. Par l'action de l'ozone en présence de l'eau, ce produit fournit de la benzaldéhyde et de la phénylacétaldéhyde ; il doit donc être considéré comme un mélange de *1-phénylbutène-1* :



¹ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **36**, 1936 (1903).

² A. KLAGES, *Ber. D. chem. G.*, **35**, 2649 (1902).

³ C. HARRIES et A.-S. DE OSA, *Ber. D. chem. G.*, **37**, 842 (1904).

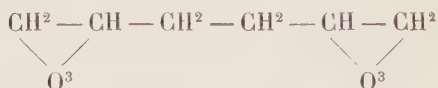
⁴ A. KLAGES, *Ber. D. chem. G.*, **37**, 2315 (1904).

⁵ C. HARRIES et A.-S. DE OSA, *Ber. D. chem. G.*, **36**, 2997 (1903) et **37**, 842 (1904).

et de 1-phénylbutène-2 :



Diallyle. — Le diallyle (hexadiène 1-5) libre réagit sur l'ozone en produisant, même à basse température, une violente explosion. Néanmoins, en opérant en solution chloroformique et en évaporant le solvant dans le vide à 20°, on obtient le *diozonide du diallyle*



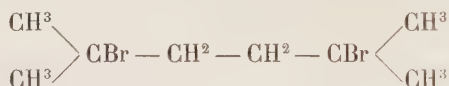
sous la forme d'un sirop incolore qui, malgré son caractère explosif, a pu être néanmoins analysé.

Chauffé graduellement au bain-marie, cet ozonide se décompose en donnant avec des rendements satisfaisants le dialdéhyde succinique

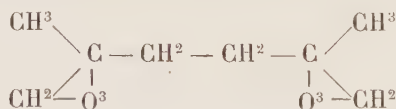


mêlé d'une petite quantité d'acide succinique¹.

Diméthylpentadiène. — C. HARRIES et R. WEIL² ont élucidé, par l'action de l'ozone, la constitution d'un des deux hydrocarbures que l'on obtient en faisant agir la pyridine sur le diméthyldibromohexane

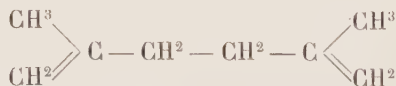


Cet hydrocarbure bout à 137° sous 753 millimètres. Traité par l'ozone, en l'absence de l'eau, il donne un *diozonide* très explosif qui répond à la constitution suivante :



car il est décomposé par l'action de l'eau, avec formation d'aldéhyde formique et d'acétonylacétone $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$.

Il en résulte cette conclusion que l'hydrocarbure bouillant à 137° est le 2-5-diméthylhexadiène-1-5 :



Diméthylheptadiène. — Le diméthylheptadiène³, obtenu par l'action de

¹ H. TÜRK, *Liebig's Annalen*, **343**, 360 (1905); *Inaugural Dissertation*, Kiel (1905).

² C. HARRIES et R. WEIL, *Liebig's Annalen*, **343**, 363 (1905).

³ C. HARRIES et R. WEIL, *Ber. D. chem. G.*, **37**, 847 (1904) et *Liebig's Annalen*, **343**, 362 (1905).

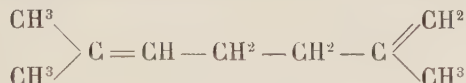
l'iodure de méthylmagnésium sur la méthylhepténone, avait été considéré comme le 2-6-diméthylheptadiène-2-5 :



S'il en était ainsi, on devrait obtenir, par l'action successive de l'ozone en milieu chloroformique et de l'eau, du dialdéhyde malonique



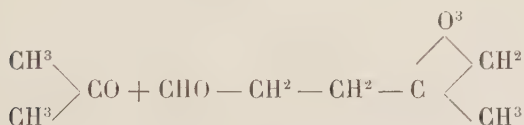
En réalité, la décomposition de l'ozonide fournit de l'aldéhyde lévulique qui n'a pu se former qu'aux dépens d'un 2-6 diméthylheptadiène 2-6 :



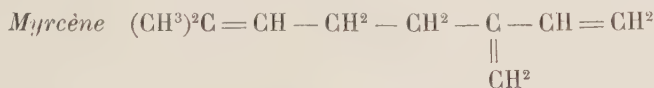
Il en résulte que l'hydrocarbure soumis à la réaction est un mélange constitué, pour la presque totalité, par ce 2-6 diméthylheptadiène 2-6.

Si l'on fait agir l'ozone en présence de l'eau sur ce carbure, on obtient une solution qui présente les réactions de l'eau oxygénée et réduit la liqueur de FEHLING, mais qui, par évaporation dans le vide, laisse un résidu explosant fortement.

La réaction, d'après C. HARRIES ET R. WEIL, pourrait être représentée par l'équation :



C'est la rupture de ce second ozonide, par action de l'eau bouillante, qui donnerait naissance à l'aldéhyde lévulique.



Le myrcène fournit un *triozonide* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^9$, qui se décompose déjà pendant sa préparation, en perdant du formaldéhyde. C'est un sirop clair qui se détruit spontanément avec explosion.

Parmi les produits de destruction de cet ozonide sous l'action de l'eau bouillante, on n'a pu caractériser que l'acétone ordinaire et l'acide succinique¹.

¹ A. HIMMELMANN, *Inaugural Dissertation*, Kiel, (1908).

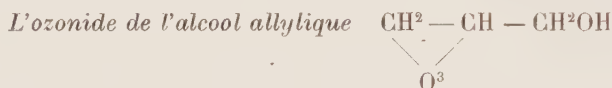
ALCOOLS NON SATURÉS

Les alcools non saturés, traités par l'ozone en l'absence d'eau et à basse température, donnent des ozonides normaux, par fixation d'une molécule d'ozone sur la double liaison, la fonction alcool restant intacte.

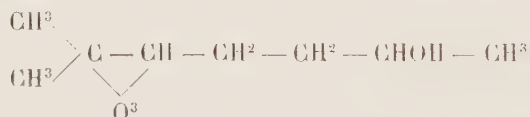
K. LANGHELD¹ a préparé ainsi les ozonides d'un alcool primaire (alcool allylique) d'un alcool secondaire (méthylhepténol secondaire) et de deux alcools tertiaires (diméthylhexénol et diméthylhepténol tertiaire).

Ces composés possèdent les solubilités et les propriétés générales des ozonides; ils se décomposent en particulier par action de l'eau bouillante, avec formation de produits aldéhydiques qui n'ont pas d'ailleurs été déterminés.

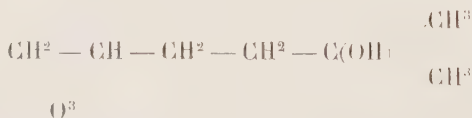
Leurs compositions ont été établies par l'analyse élémentaire, et leurs poids moléculaires par la cryoscopie dans le benzène et l'acide acétique.



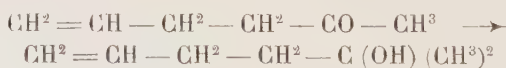
est un sirop incolore qui se décompose à la température ordinaire avec dégagement de gaz. Il paraît subir, par la distillation dans le vide, une décomposition aldéhydique analogue à celle qui résulte de l'action de l'eau bouillante.

L'ozonide du méthylhepténol secondaire

a été préparé en soumettant à l'action de l'ozone le méthylhepténol résultant de la réduction de la méthylhepténone par l'alcool et le sodium. C'est une huile dont la densité est de 1.0992 à 25°5.

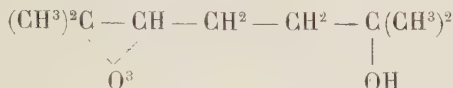
L'ozonide du méthylhexénol tertiaire

a été préparé par l'action de l'ozone sur le méthylhepténol résultant de l'action de l'iode de méthylmagnésium sur l'allylacétone



c'est un liquide de densité 1,603 à 23°5.

¹ K. LANGHELD, *Inaug. Dissert.*, Berlin (1904), et *Liebig's Annalen*, **343**, 345 (1905).

Ozonide du diméthylhepténol tertiaire

Le diméthylhepténol, préparé par l'action de l'iodure de méthyle et du magnésium sur la méthylhepténone¹, fixe une molécule d'ozone, en donnant un ozonide de densité 1,0603 à 23°5.

Cholestérines diverses. — L'action de l'ozone sur la cholestérine permet de fixer le nombre de doubles liaisons que renferme ce composé, point sur lequel l'action du brome ou des réducteurs donne des renseignements insuffisants.

D'après LANGHELD², la cholestérine fixe au moins deux molécules d'ozone et peut-être plus.

E. MOLINARI et P. FENAROLI³ ont trouvé que deux *phytostérines* extraites l'une des fèves de Calabar et l'autre de l'huile de noix fixaient en solution chloroformique exactement deux molécules d'ozone, en donnant des ozonides $\text{C}^{27}\text{H}^{46}\text{O} + 2\text{O}^3$ sous la forme de masses cristallines stables au-dessus de 100° sous la pression ordinaire. Il en fut de même de la *cholestérine* des calculs biliaires et d'une *bombycestérine* extraite des nymphes du Bombyx Mori. Il résulte de là que les cholestérines de diverses origines possèdent deux doubles liaisons.

Cependant C. DORÉE et J.-A. GARDNER⁴, en opérant l'ozonisation de la cholestérine en milieu chloroformique et purifiant l'ozonide ainsi obtenu par dissolution dans l'éther acétique et précipitation par l'éther de pétrole, ont obtenu un *mono-ozonide* $\text{C}^{27}\text{H}^{46}\text{O}.\text{O}^3$. Cet ozonide est décomposé par l'action de l'eau en donnant de l'acide carbonique; cela établirait que l'une des doubles liaisons se trouve à l'extrémité de la chaîne.

Santalol. — F.-W. SEMMLER et K. BODE⁵ ont appliqué avec succès l'ozone à la détermination partielle de la constitution du santalol. Cet alcool $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{O}$ fournit, par l'action de l'ozone, en présence de l'eau, un aldéhyde, le tricycloeksantalol $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}$ et un acide tricycloeksantalique $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}^2$. On en conclut que, dans cette action, il y a séparation d'une chaîne de quatre atomes de carbone, chaîne qui porte la fonction alcool primaire du santalol.

¹ PH. BARBIER, Comptes rendus, **128**, 110 (1899); C. HARRIES et R. WEIL, *Ber. D. chem. G.*, **37**, 845 (1904).

² LANGHELD, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 1023 (1908).

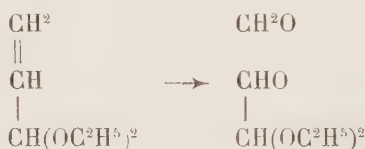
³ E. MOLINARI et P. FENAROLI, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 2785 (1908).

⁴ C. DORÉE et J.-A. GARDNER, *Journal of the chemical Society*, **93**, 1328 (1908).

⁵ F.-W. SEMMLER et K. BODE, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 1124 (1907).

ALDÉHYDES NON SATURÉS

Les *acétals* des aldéhydes non saturés fixent vraisemblablement une molécule d'ozone sur la double liaison, sans que la fonction acétal soit touchée. En effet, l'acétal de l'acroléine, traité par l'ozone, en présence de l'eau, se scinde normalement en aldéhyde formique et demi-acétal du glyoxal¹ :



L'aldéhyde *cinnamique*, traité en solution chloroformique par l'ozone, fournit un *ozonide* sous la forme d'une masse blanche visqueuse dont la composition n'a pas été établie. Cet ozonide se décompose par l'action de l'eau à 60°-70°, en donnant de l'aldéhyde et de l'acide benzoïques et du glyoxal :

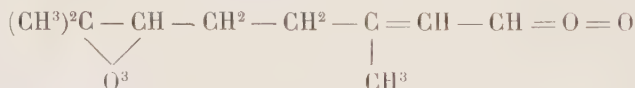


Cette réaction a été utilisée par C. HARRIES et P. TEMME pour la préparation du glyoxal².

Citral. — Les deux modifications décrites par TIEMANN³, sous les noms de citral *a* et de citral *b*, se comportent de la même manière vis-à-vis de l'ozone. Elles fournissent, dans les mêmes conditions, des ozonides de même composition, que l'eau bouillante détruit en donnant des produits identiques⁴.

Monozonides des citrals a et b. — En traitant par l'ozone les citrals *a* et *b* en solution dans l'éther de pétrole sec, on obtient des sirops incolores qui possèdent les propriétés générales des ozonides. On les purifie par dissolution dans l'éther acétique et précipitation par l'éther de pétrole. Ces ozonides sont peu explosifs; ils sont non saturés, car ils fixent le brome en solution acétique.

Ils répondent à la composition $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^5$; il semblerait donc que ce soient des ozonides-peroxydes répondant à l'une des formules



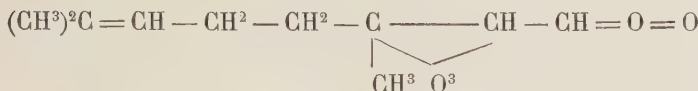
¹ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **36**, 1935 (1903).

² C. HARRIES et P. TEMME, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 169 (1907).

³ TIEMANN, *Ber. D. chem G.*, **32**, 117 (1899); **33**, 880 (1900).

⁴ C. HARRIES et A. HIMMELMANN, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 2823 (1907); C. HARRIES et LANGHELD, *Liebigs Annalen*, **343**, 351 (1906).

ou



mais il n'en est rien. En effet, ces ozonides restent inaltérés quand on les traite par l'eau et le bicarbonate de soude, alors que les véritables ozonides-peroxydes perdent, dans ces conditions, un atome d'oxygène et sont transformés en ozonides vrais.

De plus, quand on les chauffe avec l'eau, ils fournissent de l'aldéhyde lévulique, fait incompatible avec l'une et l'autre de ces deux formules de constitution.

C. HARRIES et A. HIMMELMANN considèrent ces produits comme des mélanges de mono-ozonides $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$ et de diozonides $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^7$.

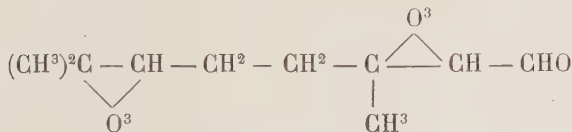
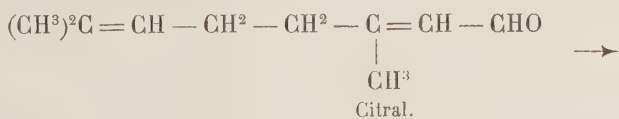
Diozonides des citrals a et b. — On les obtient en réalisant l'ozonisation des citrals en solution dans le tétrachlorure de carbone sec; il se précipite une huile claire que l'on purifie par dissolution dans l'éther acétique et précipitation par l'éther de pétrole. Après dessiccation dans le vide, les produits sont solides.

Ces diozonides diffèrent encore des mono-ozonides, par leur faible solubilité dans le tétrachlorure de carbone.

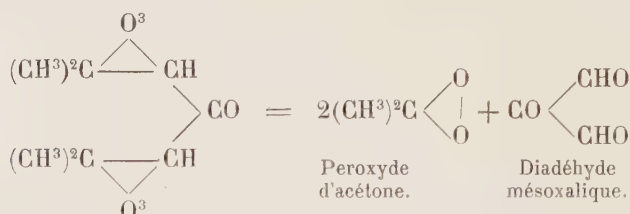
Ils possèdent tous deux la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^7$, établie par l'analyse et la cryoscopie (benzène et acide acétique).

Ces diozonides ne fixent pas le brome. Ils sont explosifs. Ils sont aisément décomposés par l'eau chaude. Il se forme dans cette décomposition presque quantitativement du peroxyde d'acétone, de l'acétone, de l'aldéhyde et de l'acide lévuliques et vraisemblablement aussi du glyoxal.

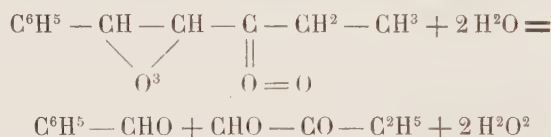
Ces diozonides résultent donc de la fixation de deux molécules d'ozone sur les deux doubles liaisons du citral :



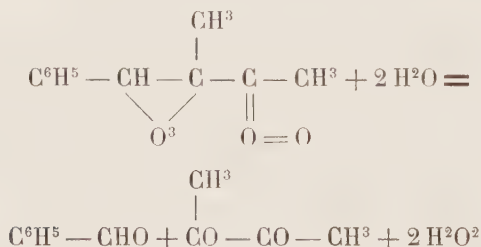
Il est remarquable que le peroxyde d'acétone se forme, à l'exclusion du peroxyde d'aldéhyde lévulique, qui se produit abondamment par rupture de l'ozonide du caoutchouc.



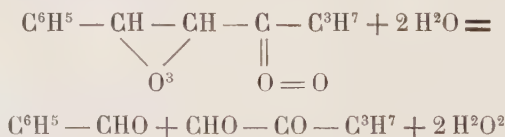
Benzaléthylméthylcétone. — H. GUTMANN¹ a vérifié par l'action de l'ozone l'exactitude des constitutions attribuées par C. HARRIES et H. MÜLLER² aux deux benzalbutanones. L' α -benzalbutanone résultant de la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec la méthyléthylcétone, en liqueur alcaline, fournit un *ozonide-peroxyde*, qui se décompose sous l'influence de l'eau en aldéhyde benzoïque, éthylglyoxal et eau oxygénée :



La γ -benzalbutanone, issue de la même condensation réalisée en liqueur acide, donne également un *ozonide-peroxyde*, que l'eau détruit avec formation d'aldéhyde benzoïque, de biacétyle et d'eau oxygénée :



Benzalpropylméthylcétone. — Cette cétone, qui résulte de la condensation du benzaldéhyde avec la méthylpropylcétone, en présence de la soude³, forme aussi un *ozonide-peroxyde* que l'eau détruit en donnant de l'aldéhyde benzoïque, du propylglyoxal et de l'eau oxygénée⁴ :



¹ H. GUTMANN, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

² C. HARRIES et H. MÜLLER, *Ber. D. chem. G.*, **35**, 966 (1902).

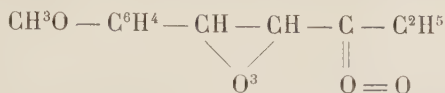
³ C. HARRIES et P. BROMBERGER, *Ber. D. chem. G.*, **35**, 3088 (1902).

⁴ H. GUTMANN, *Inaugural Dissertation*, Kiel 1907.

L'o-méthoxybenzylidènebutanone



résultant de la condensation de l'aldéhyde méthylsalicylique avec la méthyl-éthylcétone, fournit un *ozonide-peroxyde*



qui paraît se scinder, par action de l'eau chaude, en aldéhyde méthylsalicylique et éthylglyoxal¹.

Cholesténone. — C. DORÉE et J.-A. GARDNER² ont soumis à l'action de l'ozone la cholesténone, cétone qui résulte de l'oxydation de la cholestérine³. Cette cétone fixe sept atomes d'oxygène, en donnant un *diozonide peroxyde* $\text{C}^{27}\text{H}^{44}\text{O}.\text{O}^7$, sous la forme d'un corps solide vitreux soluble dans l'éther acétique, insoluble dans l'éther de pétrole. Cet ozonide est décomposé, par l'action de l'eau, avec perte d'acide carbonique et formation d'un acide cétonique monobasique $\text{C}^{26}\text{H}^{42}\text{O}^3$, identique à celui que WINDAUS⁴ obtint dans l'oxydation de la cholestérine par le permanganate neutre de potassium.

Ce résultat apporte un appui aux vues de WINDAUS, d'après lesquelles la cholesténone contiendrait un groupe terminal vinylique



Il établit en outre, d'après les auteurs, que la cholesténone et la cholestérine ont le même squelette carboné.

On ne conçoit pas bien cependant comment un diozonide en C^{27} puisse se rompre en un seul point en donnant un acide cétonique en C^{26} et en acide carbonique.

ACIDES NON SATURÉS

Les acides non saturés se comportent comme les acétones vis-à-vis de l'ozone : ils fixent quatre atomes d'oxygène, dont trois sur la double liaison et un sur le carboxyle ; on obtient donc des ozonides-peroxydes :



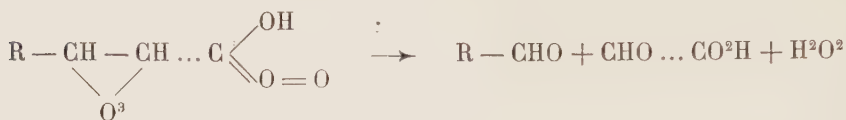
¹ G. MEYER, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

² C. DORÉE et J.-A. GARDNER, *Journal of the chemical Society*, **93**, 1328 (1908).

³ DIELS et ABDERHALDEN, *Ber. D. chem. G.*, **37**, 3092 (1904).

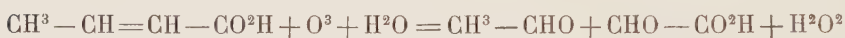
⁴ WINDAUS, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 2008 (1906).

que l'eau décompose, en donnant normalement un aldéhyde, un acide aldéhyde et de l'eau oxygénée :



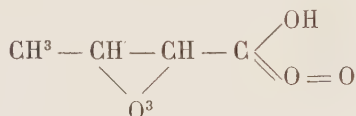
Les composés stéréoisomériques fournissent des ozonides probablement différents, qui se scindent par l'action de l'eau, en donnant des produits identiques.

Acides crotonique et isocrotonique. — LANGHELD¹ a montré que ces deux acides se scindent par l'action de l'ozone en présence de l'eau, en donnant quantitativement de l'éthanal et de l'acide glyoxylique :



apportant ainsi une preuve de plus de la stéréoisomérisie de ces acides, établie par WISLIGENUS².

L'ozonide peroxyde de l'acide isocrotonique



a d'ailleurs été préparé³ sous la forme d'un sirop clair jaunâtre extrêmement explosif. Abandonné à l'air, il se décompose en perdant de l'oxygène et régénérant l'acide isocrotonique.

Acides fumarique et maléique. — Ces deux acides stéréoisomères se scindent par l'action de l'ozone, en présence de l'eau, en donnant de l'acide glyoxylique, sans trace d'acide oxalique⁴ :



Le fumarate de méthyle subit une décomposition analogue en deux molécules de glyoxylate de méthyle :



Acides oléique et élaïdique. — T. WEYL⁵ paraît avoir le premier reconnu la faculté que possède l'acide oléique d'absorber l'ozone.

¹ K. LANGHELD, *Inaugural Dissertation*, Berlin (1904).

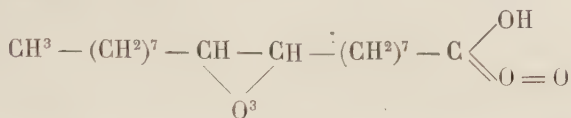
² WISLIGENUS, *Liebig's Annalen*, **248**, 281 (1888).

³ K. LANGHELD, *Liebig's Annalen*, **343**, 351 (1905).

⁴ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **36**, 1933 (1903).

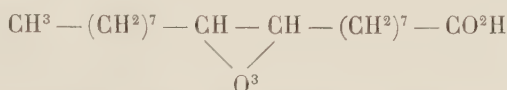
⁵ T. WEYL, *Chemisches Centralblatt* (1901), II, 1288, et *Ber. D. chem. G.*, **39**, 3347.

L'acide oléique¹, traité en solution chloroformique par l'ozone, fournit un *ozonide-peroxyde*



sous la forme d'un liquide sirupeux, soluble dans l'éther acétique, insoluble dans l'éther de pétrole, explosant faiblement quand il est chauffé.

Cet ozonide se transforme, par l'action du bicarbonate de sodium, en l'*ozonide normal* :



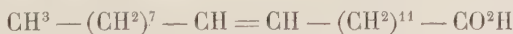
Ce dernier ozonide peut encore se préparer en traitant par l'ozone l'acide oléique libre ou dissous dans l'acide acétique. Il forme un liquide huileux de densité $D = 1.373$ à 16° , stable jusque 80° - 90° , n'absorbant pas l'iode, et possédant des propriétés analogues à celle de l'ozonide-peroxyde. Toutefois celui-ci donne d'une manière beaucoup plus intense la réaction de l'eau oxygénée, quand on le traite par l'eau.

Ces deux ozonides subissent de la part de l'eau une décomposition qui donne naissance presque quantitativement aux mêmes produits : l'acide aldéhyde azélaïque et l'acide azélaïque d'une part, l'aldéhyde nonylique et l'acide pélargonique d'autre part².

L'*acide élaïdique*³, traité par l'ozone en solution chloroformique refroidie, fournit également un ozonide-peroxyde $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^6$, qui possède des propriétés analogues à celles du composé correspondant de l'acide oléique. Cet ozonide se décompose par l'action de l'eau, en donnant l'aldéhyde nonylique, l'acide pélargonique, l'acide-aldéhyde azélaïque et l'acide azélaïque, c'est-à-dire exactement les mêmes produits que dans le cas des ozonides oléiques.

La rupture de ces ozonides donne donc normalement un acide aldéhyde et un aldéhyde, qui s'oxydent partiellement en acides bibasique et monobasique correspondants. (V. page 14.)

*Acides érucique et brassidique*⁴. — Ces deux acides stéréoisomères répondent à la formule suivante :



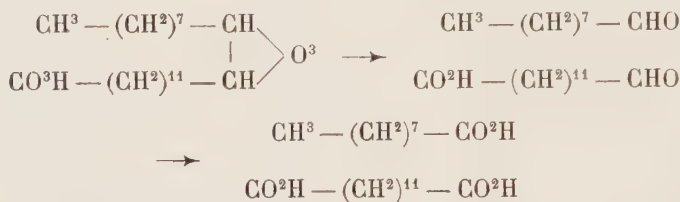
¹ C. HARRIES et C. THIEME, *Liebig's Annalen*, **343**, 333 (1905), *Ber. D. chem. G.*, **39**, 2844 (1906); C. HARRIES et H.-O. TÜRK, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 3732 (1906); E. MOLINARI et E. SONCINI, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 2735 (1906).

² E. MOLINARI et E. SONCINI, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 2735 (1906), et **41**, 2794 (1908), ont effectué la décomposition de l'ozonide normal par les alcalis et le bisulfite de sodium; ils ont obtenu, outre l'acide nonylique normal et l'acide azélaïque, divers produits de condensation, en particulier deux acides $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^5$ et $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^3$. Voir à ce sujet C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 3728 (1906).

³ C. THIEME, *Liebig's Annalen*, **343**, 357 (1905).

⁴ C. THIEME, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1906).

Sous l'influence de l'ozone, ils fixent l'un et l'autre en milieu chloroformique quatre atomes d'oxygène, en donnant des *ozonides-peroxydes*. Ceux-ci se scindent normalement par l'action de l'eau; les produits de cette rupture sont, outre l'eau oxygénée, les acides pélargonique et brassylique :



Acide cholique. — L'acide cholique, traité en solution chloroformique par l'ozone, fixe quatre atomes d'oxygène en donnant un *ozonide solide* $\text{C}^{24}\text{H}^{40}\text{O}^9$.

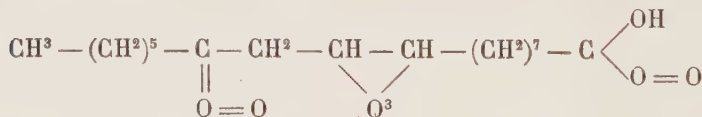
Cet ozonide se décompose à 120° - 130° dans le vide, en donnant des aldéhydes d'odeur aromatique. Il est détruit par l'eau bouillante avec formation d'eau oxygénée et de substances réductrices ¹.

Acide linoléique. — Cet acide, ozonisé en solution chloroformique, fixe 2O^3 , en donnant un *diozonide* $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^8$, que l'eau bouillante détruit, avec formation d'aldéhyde et d'acide formiques et d'aldéhyde-acide-azélaïque. Ces résultats s'accordent en partie avec la constitution suivante :



qui exigerait, en outre, la formation de dialdéhyde subérique par rupture du diozonide ².

Acide ricinoléique. — Cet acide, traité en solution chloroformique par l'ozone, fournit un ozonide $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^8$ résultant de la fixation de cinq atomes d'oxygène. C. THIEME ³ suppose que la fonction alcool secondaire de l'acide ricinoléique est tout d'abord oxydée en fonction cétonique qui se peroxyde, en fixant un atome d'oxygène. Il se formerait ainsi un *ozonide-diperoxyde*



Parmi les produits résultant de l'action de l'eau sur cet ozonide, l'acide azélaïque seul a été caractérisé, ce qui paraît insuffisant pour étayer la constitution proposée.

Acide cinnamique. — Cet acide est oxydé très lentement par l'ozone

¹ K. LANGHELD, *D. chem. G.*, **41**, 1023 (1908).

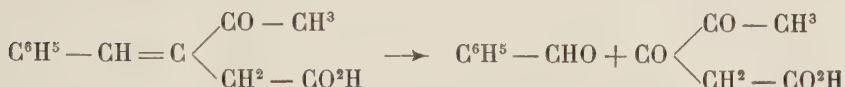
² C. THIEME, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1906).

³ C. THIEME, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1906).

en présence de l'eau, avec formation d'aldéhyde benzoïque et d'acide glyoxylique¹:



Acide β-benzallévlulique. — Cet acide, traité en solution chloroformique par l'ozone, fournit un *ozonide* sous la forme d'une masse cireuse dont la composition n'a pas été établie. Cet ozonide est décomposé par l'action de l'eau en aldéhyde et acide benzoïques et en acide diacétylecarbonique (pentanedionique) :



Cette réaction constitue un mode de préparation de l'acide diacétylecarbonique (C. HARRIES et C. KIRCHER)².

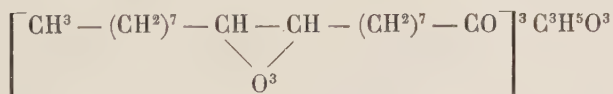
L'acide β-anisallévlulique conduit également à l'acide diacétylecarbonique³.

GLYCÉRIDES ET CORPS GRAS

HANRIOT⁴ semble avoir reconnu le premier le pouvoir que possèdent les graisses d'absorber l'ozone.

*Trioléine*⁵. — La trioléine, traitée en solution dans l'hexane par l'ozone, fixe trois molécules d'ozone, en donnant un *triozonide* polymérisé, masse gélatineuse insoluble dans les solvants usuels. Par traitement de ce composé au bain-marie par une solution de potasse à 1 p. 100, on obtient un ozonide sous la forme d'une huile soluble dans l'éther, l'acide acétique, le benzène et l'alcool et se décomposant à 136°.

Cet ozonide répond à la composition et au poids moléculaire représentés par la formule $\text{C}^{57}\text{H}^{104}\text{O}^{15}$, soit :



Décomposé au bain-marie par la potasse alcoolique à 30 p. 100, il fournit les produits suivants : glycérine, acide azélaïque, acide nonylique et deux

¹ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **36**, 1933 (1903).

² C. HARRIES et C. KIRCHER, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 1651 (1907).

³ C. KIRCHER, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

⁴ HANRIOT, *Comptes rendus*, **127**, 561 (1898).

⁵ E. MOLINARI et P. FENAROLI, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 2789 (1908).

oxyacides $C^{18}H^{36}O^3$ et $C^{18}H^{32}O^6$, déjà mentionnés. (Voyez note de la page 51.)

Dans cette décomposition il ne se forme que des traces de produits aldéhydiques et pas d'eau oxygénée.

E. MOLINARI et E. SONCINI¹ ont montré que l'ozone se fixe sur les huiles. L'augmentation de poids est en rapport avec la quantité de glycérides non saturés que renferment ces huiles, de sorte que l'indice d'iode d'une huile permet de calculer son *indice d'ozone* et réciproquement.

Les déterminations² faites sur les huiles d'olive, de maïs, de lin, de ricin, de colza, etc., ont montré l'accord entre ces deux indices³.

E. MOLINARI et E. SONCINI ont proposé de mettre à profit la propriété que possède l'oléine d'absorber l'ozone, pour le dosage de celui-ci : l'augmentation de poids indique la quantité d'ozone.

E. MOLINARI et P. FENAROLI⁴ ont également proposé d'appliquer à l'analyse des corps gras l'indice de saponification de leurs ozonides.

SÉRIE DU CITRONELLAL⁵

Le citronellal, traité par l'ozone en l'absence de tout solvant, fournit un *ozonide-peroxyde*⁶ $C^{10}H^{18}O^5$, liquide sirupeux de densité 1.0746 à 21°, soluble dans l'éther acétique, insoluble dans l'éther de pétrole. Comme tous les ozonides-peroxydes, ce composé, traité en solution éthérée par l'eau et le bicarbonate de sodium, se transforme en *ozonide-normal* $C^{10}H^{18}O^4$, avec formation d'eau oxygénée.

Si l'on ozonise le citronellal en solution dans le tétrachlorure de carbone bien refroidie, jusqu'à ce que la solution se colore en bleu, on obtient par addition d'éther de pétrole un *nouvel ozonide*, de composition $C^{10}H^{18}O^6$ (?), qui n'est pas identique à l'ozonide-peroxyde de l'acide citronellique.

Les trois ozonides que nous venons de décrire sont stables et non explosifs.

L'eau chaude les décompose en donnant les mêmes produits, de l'acétone (et transitoirement du peroxyde d'acétone) de l'acide β -méthyladipique et des produits de nature aldéhydique.

L'acide citronellique fournit également trois ozonides distincts : un *ozonide-peroxyde* $C^{10}H^{18}O^6$, que l'on obtient en traitant par l'ozone l'acide

¹ E. MOLINARI et E. SONCINI, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 2735 (1906).

² P. FENAROLI, *Gazetta chim. ital.*, **36**, II, 292 (1906).

³ Il est cependant assez curieux de constater que, sous l'action de l'ozone, l'huile extraite du blé voit son indice d'iode s'accroître (E. FLEURENT, *Bulletin Soc. chim.*, Paris, **35**, 389 (1906)).

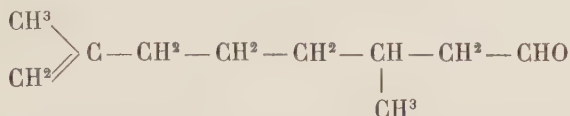
⁴ E. MOLINARI et P. FENAROLI, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 2792 (1908).

⁵ C. HARRIES et A. HIMMELMANN, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 2187 (1908).

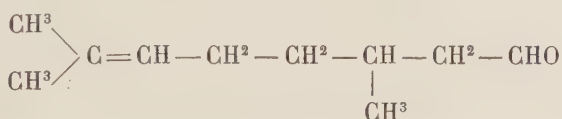
⁶ LANGHELD, *Liebigs Annalen*, **343**, 350 (1906).

dissous dans le tétrachlorure de carbone, jusqu'à ce qu'une prise de la solution ne décolore plus le brome ; cet ozonide est soluble dans l'éther acétique et le benzène, insoluble dans l'éther, le tétrachlorure de carbone et l'éther de pétrole, peu explosif ; un *ozonide normal* $C^{10}H^{18}O^5$, obtenu par lavage à l'eau du précédent (formation d'eau oxygénée), et enfin un *ozonide* $C^{10}H^{18}O^7$, préparé en faisant agir l'ozone sur l'acide dissous dans le tétrachlorure de carbone, jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue. Ce dernier ozonide possède des propriétés analogues à l'ozonide-peroxyde. Ces trois ozonides donnent les mêmes produits de décomposition que les ozonides du citronellal. Le *citronellol* devrait normalement fixer une seule molécule d'ozone et donner un ozonide renfermant O^4 ; en réalité, l'ozonisation de cet alcool dissous dans le tétrachlorure de carbone fournit un *ozonide* $C^{10}H^{20}O^6$ (?) sous la forme d'une huile épaisse non explosive. Cet ozonide est décomposé par l'eau chaude, avec formation d'acétone et de produits aldéhydiques, sans trace d'acide β -méthyladipique.

Les résultats qui précèdent ne peuvent s'expliquer avec la formule de constitution attribuée par P. BARBIER¹ au citronellal :



et confirmée notamment par les travaux de C. HARRIES et RÖDER² et de HARRIES et SCHAUWECKER³. Ils s'accordent au contraire avec la formule établie par BOUVEAULT⁴ pour le rhodinal :



Si l'on rejette l'hypothèse d'une isomérisation préalable et partielle, sous l'action de l'ozone, des composés citronelliques en composés rhodiniques, on est amené, avec C. HARRIES et A. HIMMELMANN, à supposer que le citronellol, le citronellal et l'acide citronellique sont des mélanges renfermant respectivement du rhodinol, du rhodinal et de l'acide rhodinique.

Or les quantités d'acétone et d'acide β -méthyladipique, formées par la rupture des ozonides des composés citronelliques, se correspondent sensiblement entre elles ; leur connaissance peut donc servir à évaluer les quantités de composés rhodiniques que renfermeraient les produits citronelliques correspondants.

¹ BARBIER, *Comptes rendus*, **124**, 1308 (1897).

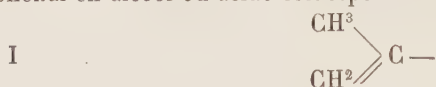
² C. HARRIES et RÖDER, *Ber. D. chem. G.*, **32**, 3327 (1898).

³ C. HARRIES et SCHAUWECKER, *Ber. D. chem. G.*, **34**, 2981 (1900).

⁴ L. BOUVEAULT, *Bull. de la Soc. chim. de Paris* [3] **23**, 458 et 463 (1900).

On trouve ainsi que le citronellol contient approximativement 20 p. 100 de rhodinol, le citronellal 40 p. 100 de rhodinol, l'acide citronellique 60 p. 100 d'acide rhodinique.

C. HARRIES et HIMMELMANN admettent qu'au cours des transformations du citronellal en alcool ou acide correspondants le complexe



se convertit partiellement en le complexe



Plus le groupement terminal oxygéné est acide, moins stable serait la configuration citronellique (I) et plus stable la rhodinique (II).

Mais ne serait-il pas plus simple d'admettre que l'ozone réalise une transformation isomérique ?

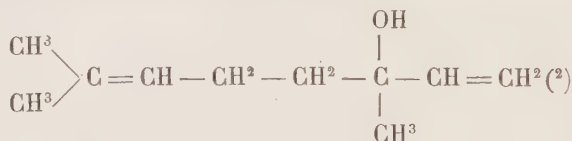
Quoi qu'il en soit, nous avons vu que le citral qui présente la structure II ne semble avoir aucune tendance à passer à la structure I sous l'influence de l'ozone.

Géranol $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$. — Le géranol, traité en solution dans le tétrachlorure de carbone par l'ozone, fournit un *ozonide* de formule $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^8$ sous la forme d'un sirop clair peu explosif.

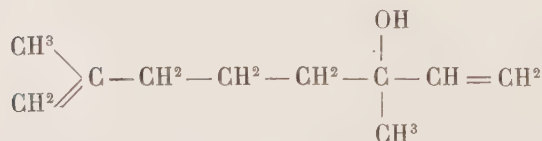
Par l'action de l'eau chaude, cet ozonide donne, avec un rendement de 70 à 80 p. 100, de l'acétone, de l'aldéhyde et de l'acide lévuliques. Sa structure reste indéterminée¹.

Linalool $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$. — L'ozonide du linalool a été obtenu par A. HIMMELMANN¹. En raison de son instabilité, il n'a pu être analysé. Il forme une huile jaune clair, qui devient rapidement noire, en perdant de l'aldéhyde formique.

Par l'action de l'eau bouillante, cet ozonide se décompose en donnant de l'acétone et de l'aldéhyde lévulique. A. HIMMELMANN suppose d'après cela que le linalool renfermerait les deux alcools suivants :



et



¹ A. HIMMELMANN, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1908).

² TIEMANN et SEMMLER, *Ber. D. chem. G.*, **28**, 2431 (1895).

Il se produirait d'abord une déshydratation, de sorte qu'on obtiendrait un mélange de triozonides dérivés de deux carbures $C^{10}H^{16}$.

AMINES NON SATURÉES

C. HARRIES et P. REICHARD¹ ont soumis à l'action de l'ozone deux amines non saturées, l'allylamine et la phénylbuténylamine.

L'ozone agit sur l'*allylamine* libre, en l'absence de tout solvant et fortement refroidie, en donnant un *ozonide* sous forme d'une huile jaune épaisse :



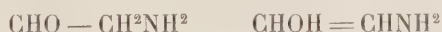
Si l'on fait, au contraire, réagir l'ozone sur une solution aqueuse de chlorhydrate d'allylamine, la molécule se rompt à l'endroit de la double liaison ; il se forme du formaldéhyde, du chlorhydrate d'amino-acétaldéhyde et de l'eau oxygénée :



Le chlorhydrate de l'amino-aldéhyde ainsi obtenu est incristallisable ; mais il forme un chloroplatinate



qui diffère complètement du chloroplatinate de l'aminoacétaldéhyde obtenu par E. FISCHER², en saponifiant l'amino-acétal par l'acide chlorhydrique. Il est possible que l'isomérisie de ces deux aminoacétaldéhydes puisse se traduire par les deux formules tautomériques suivantes :



Le chlorure de triméthylallylammonium $(CH^3)^3N \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown CH^2 - CH = CH^2 \end{array}$
est oxydé, en solution aqueuse, par l'ozone, avec formation de chlorure de triméthylammonium-acétaldéhyde $(CH^3)^3N \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown CH^2 - CHO \end{array}$ et de l'acide correspondant (chlorhydrate de bétaine) $(CH^3)^3N \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown CH^2 - CO^2H \end{array}$ ⁽³⁾.

¹ C. HARRIES et P. REICHARD, *Ber. D. chem. G.*, **37**, 612 (1904).

² E. FISCHER, *Ber. D. chem. G.*, **26**, 92 (1893).

³ P. REICHARD, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1905).

Avec les chaînes latérales allyliques



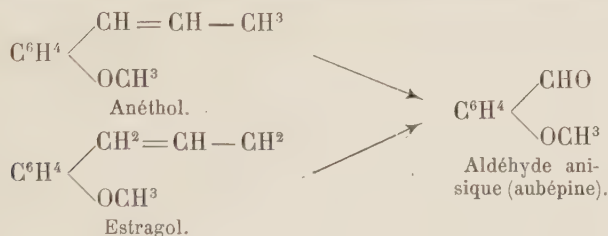
on devrait obtenir, d'après la règle de C. HARRIES, des aldéhydes arylacétiques



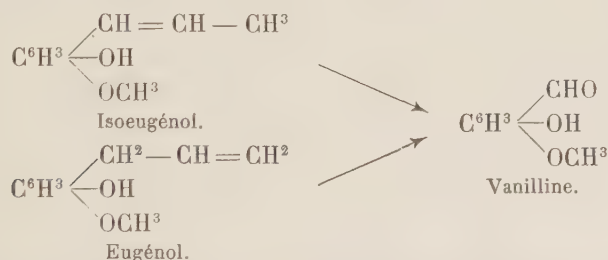
En s'en tenant aux expériences de M. OTTO, on trouve que cette prévision ne se vérifie point.

En effet, M. OTTO a obtenu dans les deux cas des aldéhydes dont le groupement CHO est fixé directement sur le noyau aromatique.

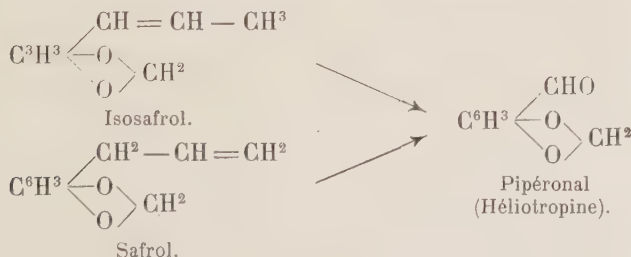
Ainsi, l'anethol et l'estragol conduiraient tous deux à l'aldéhyde anisique :



L'isoeugénol et l'eugénol fourniraient la vanilline :

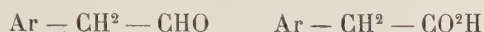


L'isosafrrol et le safrrol donneraient aussi un même aldéhyde, le pipéronal :



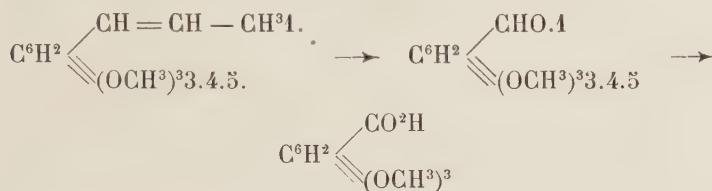
Toutefois, M. OTTO a constaté que la formation de ces aldéhydes est beaucoup plus facile avec les dérivés à chaîne propénylique qu'avec leurs isomères allyliques.

myristicine, l'apiol, etc., et permettra de préparer des aldéhydes et des acides variés du type

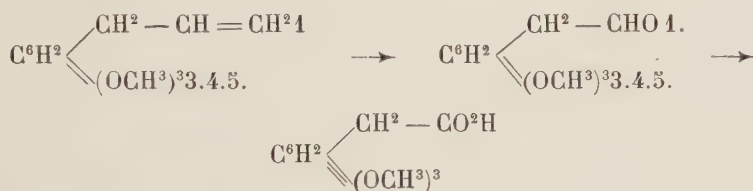


L'action de l'ozone a été appliquée récemment par F.-W. SEMMLER¹ à la détermination des constitutions de l'*élémicine* que l'on rencontre dans l'essence d'élémi et de l'*isoélémicine* qui prend naissance par distillation de l'élémicine sur le sodium.

L'isoélémicine, traitée par l'ozone en présence de l'eau, fournit de l'aldéhyde et de l'acide triméthylgalliques.



L'élémicine donne, dans les mêmes conditions, l'aldéhyde et l'acide triméthylhomogalliques :



¹ F.-W. SEMMLER, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 1918 (1908).

CHAPITRE II

ACTION DE L'OZONE SUR LES CARBURES AROMATIQUES

OZOBENZÈNE (BENZÈNE TRIOZONIDE)

HOUSSEAU et RENARD¹ ont les premiers fait réagir l'ozone sur le benzène ; ils obtinrent ainsi en l'absence de l'eau un produit amorphe, explosif, auquel ils donnèrent le nom d'ozobenzène.

L'existence de ce composé fut niée dans la suite par LEEDS². D'après ce chimiste, l'action de l'ozone sur le benzène donnerait lieu à un dégagement abondant d'anhydride carbonique et à la formation des acides acétique et formique et d'un corps noir non explosif.

MAILFERT³ arriva à des résultats analogues ; il obtint, outre des produits acides, une matière solide brune renfermant de l'acide oxalique.

DIECKOFF⁴ réussit cependant à reproduire l'ozobenzène et l'obtint même sous la forme de cristaux octaédriques extrêmement instables.

A. RENARD⁵ reprit, en 1895, l'étude de la question ; il montra que pour obtenir l'ozobenzène il faut, de toute nécessité, employer un benzène pur ; avec le benzène cristallisable du commerce, les résultats sont ceux indiqués par LEEDS. A. RENARD détermina en outre la composition de l'ozobenzène et lui attribua la formule $C^6H^6O^6$.

M. OTTO⁶ confirma l'observation de A. RENARD. Il note que la solution benzénique est, après action de l'ozone, fortement acide ; qu'elle dégage, par action de l'acide sulfurique, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique ; elle contient donc de l'acide oxalique. Il se formerait également de l'eau dans la réaction.

Après que C. HARRIES eut éclairci le mécanisme de la fixation de l'ozone sur les composés possédant des doubles liaisons, et reconnu qu'une molécule d'ozone se fixe sur chaque double liaison, ce savant fut amené à penser que

¹ HOUSSEAU et RENARD, Comptes rendus, **76**, 572 (1873).

² LEEDS, *Ber. D. chem. G.*, **14**, 975 (1881).

³ MAILFERT, Comptes rendus, **94**, 1187 (1882).

⁴ DIECKOFF, *Habilitationsschrift*, Karlsruhe (1891).

⁵ A. RENARD, Comptes rendus, **120**, 1177 (1895).

⁶ M. OTTO, *Annales de chimie et de physique*, 7^e série, **13**, 118 (1898).

l'ozobenzène devait être un triozonide. En collaboration avec V. WEISS¹, il confirma par l'expérience ses vues théoriques, en établissant que l'ozobenzène est un triozonide de formule $C^6H^6.3O^3$ ².

Préparation. — A. RENARD se servait de benzène obtenu dans l'action de la chaleur sur le benzoate de calcium, ou bien il purifiait le benzène cristallisable en le soumettant préalablement pendant quelques heures à l'action de l'ozone, puis lavant à la soude, séchant et rectifiant.

C. HARRIES et V. WEISS emploient le benzène privé de thiophène et distillé sur le sodium.

L'oxygène ozoné doit être sec, eu égard à la très grande sensibilité de l'ozonide pour l'eau. L'action s'opère entre 5° et 10° ; avec de l'ozone titrant 5 p. 100, elle exige une à deux heures. Il se forme une masse translucide gélatineuse.

Propriétés. — Privé de l'excès de benzène qui le baigne, par l'action d'un courant d'air sec, ce produit se transforme en une masse blanche amorphe qui constitue l'ozobenzène. L'ozobenzène est stable dans l'air sec, à la température ordinaire.

Il se volatilise lentement dans le vide ou sous l'influence d'un courant d'air. Il est soluble dans l'acide acétique cristallisable, insoluble dans l'alcool et l'éther anhydres, le chloroforme, l'éther de pétrole et le sulfure de carbone.

Porté brusquement à 50°, il détone, mais peut se décomposer sans explosion s'il est chauffé lentement.

Il détone également sous l'influence du moindre choc et ne doit être manié que sous une faible masse et avec une extrême prudence.

Le contact de l'acide sulfurique concentré, de l'ammoniaque et de la potasse concentrée et même d'une petite quantité d'eau, détermine également une décomposition explosive.

L'action de l'eau en excès déterminerait, d'après A. RENARD, une décomposition lente non explosive, avec dégagement d'acide carbonique et formation des acides acétique et formique et d'un produit sirupeux qui n'a pas été examiné.

C. HARRIES et V. WEISS, au contraire, ont observé que l'ozobenzène amorphe se transforme par l'action de l'eau glacée en une modification cristallisée. Si l'on chauffe prudemment le mélange jusqu'à l'ébullition, on obtient une solution incolore, sans qu'il y ait dégagement d'acide carbonique si l'ozobenzène employé est pur.

La solution présente une réaction acide ; elle ne donne pas la réaction de l'eau oxygénée ; elle réduit à chaud la liqueur de Fehling et précipite par l'action de l'acétate de phénylhydrazine, en donnant l'osazone du glyoxal.

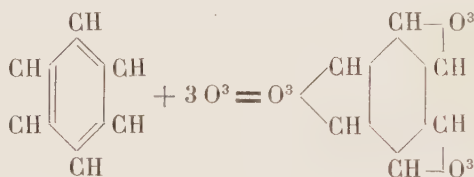
¹ C. HARRIES et V. WEISS, *Ber. D. chem. G.*, 37, 3431 (1904).

² Il est assez étrange de constater que dans un travail récent E. MOLINARI, *Ber. D. chem. G.*, 40, 4159 (1907), affirme à nouveau que l'ozone (air ozoné à 1 %) est sans action sur le benzène, le toluène, les trois xylènes et le mésitylène.

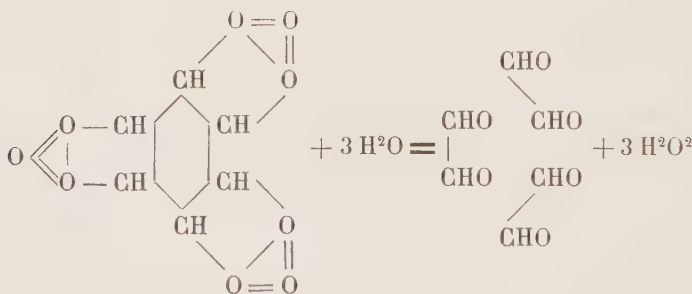
Composition de l'ozobenzène. — En raison du peu de stabilité de l'ozobenzène, la détermination de sa composition présente de grandes difficultés. — RENARD opérait de la manière suivante : un poids connu de produit est décomposé par une quantité d'eau déterminée, on mesure l'anhydride carbonique dégagé et on brûle ensuite le mélange dans un tube à combustion en faisant les corrections dues à l'emploi de l'eau et au dégagement d'anhydride carbonique. Les résultats conduisent à attribuer à l'ozobenzène la formule $C^6H^6O^6$, qui le représente comme un produit d'addition du benzène dont les six valences supplémentaires sont saturées par six atomes d'oxygène.

C. HARRIES et V. VALENTIN effectuent directement la combustion du produit, en opérant sur une faible quantité de matière soigneusement séchée par l'action prolongée d'un courant d'air sec à 22° ; ils trouvent ainsi des résultats concordant avec la formule $C^6H^6O^9$.

Constitution. — D'après C. HARRIES et V. VALENTIN, l'ozobenzène serait donc un *triozonide* résultant de la fixation de trois molécules d'ozone sur les trois doubles liaisons du benzène :



La formation de glyoxal, par l'action de l'eau, serait représentée par l'équation suivante :



L'eau oxygénée n'a pu être décelée dans les produits de la réaction ; d'autre part, la quantité de glyoxal formé, évaluée par la pesée de l'osazone, est au moins de deux molécules pour une molécule d'ozonide décomposé. Il est vraisemblable que l'eau oxygénée produite à l'état naissant disparaît aussitôt en oxydant une molécule de glyoxal. Le benzène se comporte donc vis-à-vis de l'ozone comme un composé possédant trois doubles liaisons, et la connaissance de cette réaction apporte un appui incontestable à la formule de KÉKULÉ.

La rupture de l'ozobenzène en trois molécules de glyoxal constitue une réaction inverse de la synthèse du benzène réalisée par M. BERTHELOT à partir de l'acétylène.

OZOTOLUÈNE (TOLUÈNETRIOZONIDE)

Le toluène¹ se comporte comme le benzène vis-à-vis de l'ozone. Il est également nécessaire d'opérer avec le carbure purifié, et l'on peut utiliser pour cela l'action même de l'ozone. La réaction doit de plus être effectuée vers 0°, à une température moins élevée que dans le cas du benzène, en raison de la moindre stabilité de l'ozotoluène.

L'ozotoluène préparé à 0° se présente sous la forme d'une masse blanche amorphe, que la moindre trace d'humidité décompose. Conservé dans l'air sec à la température ordinaire, il s'altère, devient poisseux et acide.

L'action de la chaleur et le choc le font détoner, mais moins facilement que l'ozobenzène. Il ne produit pas d'explosion au contact de l'acide sulfurique et de la potasse concentrée et décrépite simplement par l'action de l'ammoniaque.

L'ozotoluène est décomposé par l'action de l'eau, avec formation des acides carbonique, benzoïque et formique.

A. RENARD voit, dans la formation d'acide benzoïque, la preuve que le noyau benzénique est resté intact.

C. HARRIES et V. WEISS, au contraire, obtiennent par l'action de l'eau chaude du glyoxal et du méthylglyoxal.

La composition, déterminée par la méthode employée par A. RENARD pour l'ozobenzène, conduit à la formule $C^7H^8O^6$.

C. HARRIES et V. WEISS², par la combustion directe, sont arrivés à la formule $C^7H^8O^7$. Ces auteurs considèrent l'ozotoluène obtenu à 0° comme un produit de décomposition du véritable triozone. Ce dernier se formerait quand on fait agir l'ozone sur le toluène à la température de -21° ; on ne peut l'obtenir à la température ordinaire, car il explose avec une très grande violence.

Ozoorthoxylène. — L'o-xylène pur fournit également, par l'action de l'ozone à 0°, un produit blanc, explosif, en tout comparable aux ozobenzène et ozotoluène (A. RENARD).

Ozonide du m-xylène. — Il en est de même du m-xylène; le triozone ne peut être préparé à la température ordinaire, la substance que l'on obtient à 0° est déjà un produit de sa décomposition.

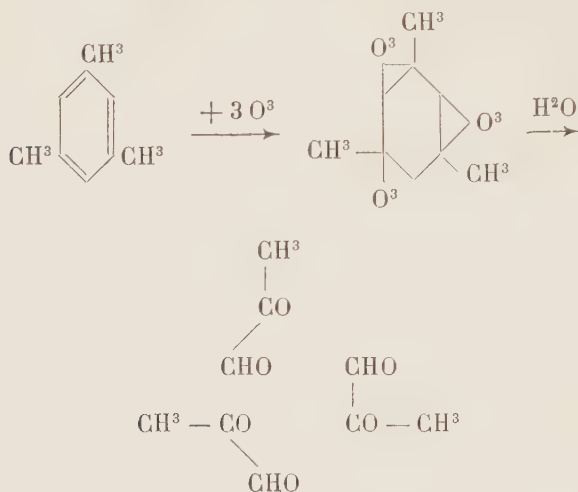
Ozonide du mésitylène. — Cet ozonide présente des propriétés analogues, c'est une masse gélatineuse qui explose d'elle-même à la tempéra-

¹ A. RENARD, Comptes rendus, **121**, 651 (1895).

² C. HARRIES et V. WEISS, *Liebig's Annalen*, **343**, 369 (1905).

ture ordinaire. Par l'action de l'eau glacée, ce produit se détruit, en donnant naissance au méthylglyoxal, qui a été caractérisé par sa semicarbazone.

D'après C. HARRIES et V. WEISS, l'action de l'ozone sur le mésitylène et la décomposition du triozone se seraient ainsi représentées :



Les faits qui précèdent établissent donc que les carbures benzéniques additionnent l'ozone. Or ces composés dérivent du benzène par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau par des restes positifs (alcoyles). Au contraire, les dérivés du benzène dans lesquels les groupes substituants sont négatifs, tels que le nitrobenzène, le chlorobenzène, le phénol, les acides, les éthers-sels, sont passifs vis-à-vis de l'ozone ou tout au moins ne l'additionnent pas.

C. HARRIES en tire la conclusion suivante :

Dans la première classe de corps, la structure serait triéthylénique (I); dans la seconde elle serait centrique (II) :



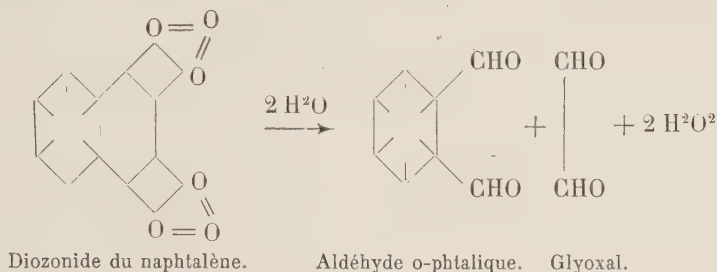
L'avenir dira ce que vaut cette conception. D'ailleurs, comme le dit C. HARRIES lui-même, quelle est donc la théorie relative à la constitution du benzène et de ses dérivés qui soit demeurée jusqu'ici sans controverse ?

Diozonide du naphtalène. — Le naphtalène soumis, en solution chloroformique fortement refroidie, à l'action de l'ozone, fournit, après évaporation du solvant, une masse jaunâtre constituée par un mélange d'ozonide et de naphtalène non transformé, que l'on sépare au moyen de l'éther

absolu. On obtient ainsi l'ozonide sous forme de cristaux blancs très explosifs, auxquels l'analyse assigne la formule d'un *diozonide* $C^{10}H^8O^6$.

La décomposition par l'eau de ce diozonide fournit du dialdéhyde o-phthalique et de l'acide o-phthalique.

Il est donc établi que les deux molécules d'ozone se fixent sur le même noyau benzénique. La structure du diozonide et sa décomposition par l'eau seraient représentées de la manière suivante :



L'eau oxygénée ne peut être décelée dans les produits de la réaction, il est vraisemblable qu'elle est consommée à l'état naissant, pour oxyder le glyoxal et l'aldéhyde o-phthalique lui-même.

Les résultats obtenus par HARRIES l'amènent à penser que la distribution des valences serait différente dans chacun des noyaux benzéniques qui constituent la molécule du naphthalène. Dans l'un, il y aurait une distribution centrique; l'autre, au contraire, correspondrait au schéma de KÉKULÉ :



Ce second noyau seul fixerait l'ozone, grâce à ses doubles liaisons.

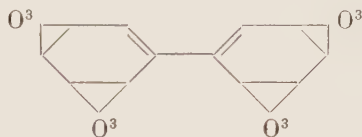
Il faut se garder d'attribuer à ces spéculations théoriques plus d'importance qu'elles n'en méritent réellement, malgré l'intérêt incontestable des faits sur lesquels elles s'appuient.

Le fait que le naphthalène ne peut fixer que deux molécules d'ozone ne permet pas, à notre avis, de tirer une conclusion certaine sur la distribution des valences dans les deux noyaux. En effet, il est possible que, dans d'autres conditions expérimentales, une quantité plus grande d'ozone puisse se fixer. D'autre part, il ne faut pas oublier que le diozonide ne se présente pas devant l'ozone, comme le naphthalène lui-même. Dans un autre ordre d'idées, on n'est pas admis à conclure à l'inégale intensité des fonctions d'un acide polybasique, parce que les quantités de chaleur dégagées par l'addition successive de une, deux, n molécules d'alcalis sont inégales.

Tétraozonide du diphenyle $C^{12}H^{10}O^{12}$

Cet ozonide s'obtient très difficilement ; il forme, après lavage à l'éther, une masse cristalline incolore qui explose avec force quand on la chauffe. Il présente la composition d'un tétraozonide. L'action de l'eau n'a pu être étudiée.

C. HARRIES attribue à ce composé la constitution suivante :



La non fixation de l'ozone sur les deux doubles liaisons restant, serait due à un empêchement stérique.

La production d'un tétraozonide du diphenyle est en accord avec la formation d'un tétrahydrure-tétrabromodiphenyle, par l'hydrogénation et la bromation consécutive de cet hydrocarbure.

Elle serait ainsi la preuve, d'après HARRIES, que dans les deux noyaux du diphenyle la distribution des valences n'est pas centrique.

Diozonide du phénanthrène. — Ce diozonide s'obtient dans les conditions indiquées plus haut pour l'ozonide du naphthalène.

La composition, déduite de l'analyse, est représentée par la formule $C^{14}H^{10}O^6$. Les produits formés par l'action de l'eau n'ont pu être caractérisés.

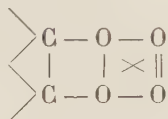
CHAPITRE III

ACTION DE L'OZONE SUR LES DOUBLES LIAISONS EN CHAÎNE HYDROCYCLIQUE

CARBURES HYDROCYCLIQUES NON SATURÉS

Les carbures hydroaromatiques, qui possèdent une ou plusieurs doubles liaisons, sont capables de fixer l'ozone en donnant des ozonides, qui paraissent exister sous deux formes qu'on peut séparer au moyen de l'éther : ozonides normaux, résultant de la fixation d'une molécule d'ozone sur la double liaison, et perozonides, dans lesquels la double liaison additionne O⁴.

D'après H. NERESHEIMER¹, la chaîne fermée hydrocyclique ne serait pas rompue dans ces peroxydes. Il faudrait donc admettre que la double liaison porte les quatre atomes d'oxygène unis, par exemple, de la manière suivante :



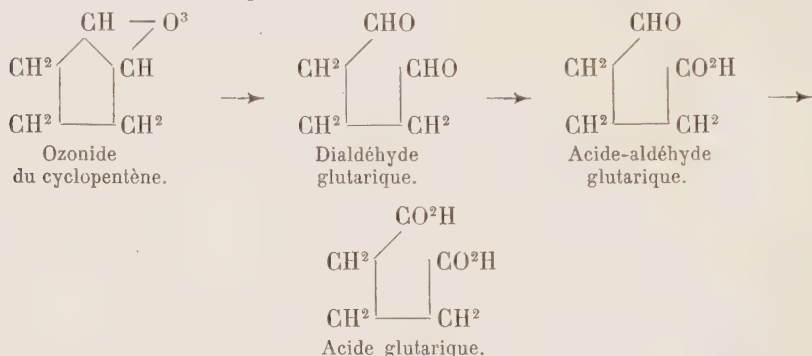
Il est remarquable que les ozonides dérivés des carbures hydrocycliques sont incomparablement plus stables vis-à-vis de l'eau que les ozonides des séries acyclique et cyclique. De plus, l'aptitude à être décomposé par l'eau décroît du cyclopenténozonide au cyclohepténozonide, contrairement à ce que la *Spannung's Theorie* pourrait faire supposer. Font cependant exception les ozonides du caoutchouc et de la gutta, qui se scindent avec une facilité relative par action de l'eau.

Cyclopentène. — Le cyclopentène, en solution dans l'hexane, fortement refroidie, soumis à l'action de l'oxygène ozonisé à 10 p. 100, fournit un ozonide normal², de composition C⁵H⁸O³, sirop incolore, soluble dans l'éther acétique, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, peu soluble ou insoluble dans l'éther et l'alcool.

¹ H. NERESHEIMER, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

² C. HARRIES et L. TANK, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 1710 (1908).

Par l'action de l'eau bouillante, cet ozonide se décompose en donnant le dialdéhyde glutarique, l'acide-aldéhyde glutarique (en quantité prépondérante) et l'acide glutarique :

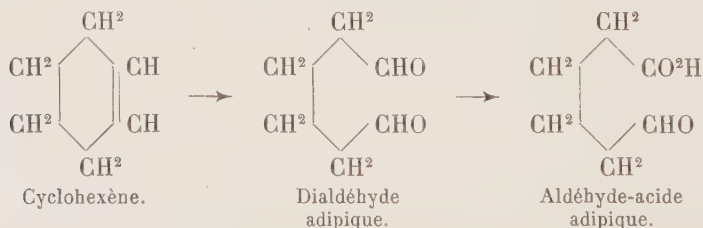


Cyclohexène. — Le cyclohexène fournit deux ozonides différents.

L' α -cyclohexène-ozonide $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$ s'obtient en ozonisant une solution de cyclohexène dans l'hexane. Il cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles blanches fusibles vers 175° et se décomposant vers 190° ; il est soluble dans le chloroforme, le benzène, le toluène, très peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique, et l'hexane. Il possède la composition d'un ozonide normal.

Le β -cyclohexène-ozonide se forme à côté de l'ozonide- α dans l'action de l'ozone sur le cyclohexène en solution dans le tétrachlorure de carbone. On sépare les deux isomères par l'action de l'alcool absolu bouillant qui dissout l' α . L'ozonide β est amorphe; il fond en se décomposant à 115° - 120° , il est insoluble dans tous les solvants usuels. Sa composition est comprise entre celles qu'expriment les formules $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$ et $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4$.

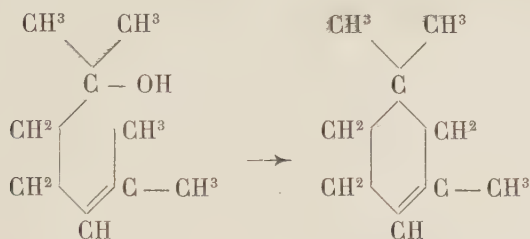
Ces deux ozonides sont relativement stables vis-à-vis de l'eau; il faut une ébullition de quelques heures avec l'eau pour les décomposer. Les produits de cette décomposition, identiques pour les deux ozonides, consistent en un mélange de dialdéhyde adipique, d'aldéhyde-acide adipique et d'acide adipique, ce dernier étant en quantité prépondérante :



Il se forme également une petite quantité de cyclopenténaldéhyde qui prend naissance par déshydratation du dialdéhyde adipique ¹.

¹ C. HARRIES et H. NERESHEIMER, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 2848 (1906); C. HARRIES et V. SPLAWA NEYMAN, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 3552 (1908).

1. 1. 3. *Triméthylcyclohexène*. — Ce carbure, qui résulte de la *déshydratation* du diméthylhepténol par l'acide phosphorique



et qui est identique à l'*α-cyclogéraniolène* de TIEMANN, fournit par l'action de l'ozone, en l'absence de l'eau, un *ozonide*, sous la forme d'un liquide huileux, d'odeur piquante, de densité $D = 1.0983$ à 17° et d'indice $n_D = 1.46309$ à 17° . Cet ozonide de formule $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^4$ présente cette particularité de contenir quatre atomes d'oxygène. Son poids moléculaire déterminé par la cryoscopie est de $(\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^4)^2$. Par distillation sous pression réduite, il se dépolymérise et forme alors un liquide bouillant à $80-100^\circ$ sous 10 millimètres.

Ce composé possède les propriétés générales des ozonides. Il donne, par ébullition avec l'eau, une solution qui présente les réactions de l'eau oxygénée; mais la nature des autres produits qui prennent naissance dans cette action n'a pas été éclaircie¹.

Tétrahydrotoluènes. — Les tétrahydrotoluènes provenant de la *déshydratation* des trois méthylcyclohexanols, ozonisés en solution dans le tétrachlorure de carbone, fournissent des mélanges d'ozonides normaux et de perozoneides, dont la décomposition par l'eau ne fut pas élucidée².

$\Delta^{1,3}$ *Dihydrotoluène*. — Par l'action de l'ozone sur un dihydrotoluène obtenu par distillation du phosphate de 1-3-diamino-4-méthylcyclohexane³, C. HARRIES⁴ a obtenu un mélange de deux ozonides qui n'ont pas été séparés : l'un serait un *monozonide* $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^3$ et formerait 68 p. 100 du mélange, et l'autre, un *diozonide* $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^6$, en constituerait 32 p. 100.

Ce résultat, qui s'accorde d'ailleurs avec celui que fournit l'action du brome, établirait, d'après C. HARRIES, que le dihydrotoluène dont il s'agit serait formé principalement de $\Delta^{1,3}$ méthylcyclohexadiène auquel correspondrait le mono-ozonide, tandis que le diozonide se rattacherait à un carbure isomérique.

La décomposition par l'eau de ce mélange d'ozonides est assez laborieuse; elle fournit des résines et des produits aldéhydiques, parmi lesquels l'aldéhyde lévulique et l'aldéhyde succinique n'ont pu être caractérisés.

¹ C. HARRIES et R. WEIL, *Ber. D. chem. G.*, **37**, 849 (1904).

² H. NERESHEIMER, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

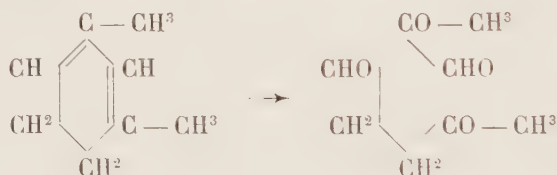
³ C. HARRIES et E. ATKINSON, *Ber. D. chem. G.*, **35**, 1171 (1902).

⁴ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 1698 (1908).

m-Dihydroxylène. — Le *m*-dihydroxylène, obtenu au moyen de la méthylhepténone ¹, soumis en solution chloroformique à l'action de l'ozone, fournit un *diozonide* C⁸H¹²O⁸, qui se présente sous la forme d'un sirop limpide. Cet ozonide est relativement stable, mais il explose parfois violemment sans raison apparente. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide et l'éther acétiques et le chloroforme, mais se dissout difficilement dans la ligroïne. Sa densité est de 1.284 à 20°; son indice de réfraction $n_D = 1,46634$ à 20°.

L'eau froide est sans action sur ce diozonide. Par une ébullition prolongée avec l'eau, on obtient une solution qui donne les réactions de l'eau oxygénée et réduit la liqueur de Fehling.

D'après la constitution du *m*-dihydroxylène dérivé de la méthylhepténone, la destruction par l'eau de l'ozonide correspondant devrait donner de l'aldéhyde lévulique et du méthylglyoxal par rupture de la molécule aux endroits des doubles liaisons :



En réalité, C. HARRIES et H. NERESHEIMER ² n'ont pu caractériser aucun de ces produits. Néanmoins ils ont obtenu de l'aldéhyde lévulique en réduisant par l'amalgame d'aluminium le diozonide du *m*-dihydroxylène.

1. 1 Diméthylcyclohexadiène 2. 5. — L'action de l'ozone sur une solution de ce carbure dans le tétrachlorure de carbone fournit un mélange de *diperozonide* C⁸H¹²O⁸, insoluble dans la plupart des solvants, et de *diozonide* C⁸H¹²O⁶ soluble dans l'éther. L'eau bouillante scinde ce dernier en acides malonique et diméthylmalonique ³.

Cycloheptène. — L'ozonide du cycloheptène a été préparé en ozonisant ce carbure dissous dans le tétrachlorure de carbone. Il paraît exister sous deux formes : une liquide, soluble dans l'éther acétique; l'autre solide, très peu soluble dans le même solvant. Ces deux composés se décomposent assez difficilement par l'action de l'eau bouillante, en donnant des produits de nature aldéhydique qui n'ont pas été caractérisés ⁴.

Cyclo-octadiène. — La décomposition par la chaleur de l'hydrate d'ammonium correspondant à l'iodométhylate de *des*-diméthylgranatanine a fourni à R. WILLSTÆTTER et VERAGUTH ⁵ un α -cyclo-octadiène d'odeur désagréable, instable, se polymérisant avec explosion et se transformant, par

¹ VERLEY, *Bull. Soc. chim.*, Paris, **17**, 180 (1897).

² C. HARRIES et H. NERESHEIMER, *Ber. D. Chem. g.*, **39**, 2850 (1906).

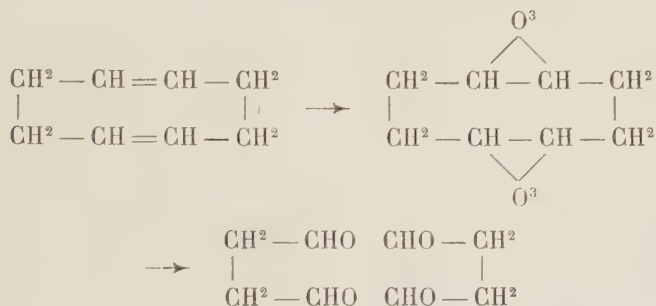
³ H. NERESHEIMER, *Inaugural Dissertation*, Kiel, (1907).

⁴ C. HARRIES et L. TANK, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 1710 (1908).

⁵ R. WILLSTÆTTER et H. VERAGUTH, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 957 (1907).

l'action successive de l'acide bromhydrique et de la quinoléine, en deux isomères le β -cyclo-octadiène, d'odeur agréable, bouillant à 143°-144° sans se polymériser et un carbure bicyclique possédant une seule double liaison, le bicyclo-octène.

C. HARRIES¹, en faisant réagir l'ozone dilué d'anhydride carbonique sur une solution d' α -cyclo-octadiène dans le tétrachlorure de carbone, a obtenu un *diozonide* solide de composition $C^8H^{12}O^6$. Ce diozonide est une masse blanche que l'eau décompose avec dégagement d'oxygène et formation de dialdéhyde succinique et d'acide succinique. Le carbure dont il dérive est donc le cyclo-octadiène-1-3 :



Ce carbure constituerait environ 80 p. 100 de l' α -cyclo-octadiène.

Outre le diozonide de ce carbure, la solution mère de tétrachlorure de carbone d'où il s'est déposé fournit, par évaporation, un *mono-ozonide* $C^8H^{12}O^3$ non saturé, liquide, soluble dans l'hexane et que l'eau ne dédouble pas.

Cet ozonide correspondrait soit au dicyclo-octène, soit au cyclo-octadiène 1-3. Le β -cyclo-octadiène de WILLSTETTER serait alors le cyclo-octadiène 1-4.

C. HARRIES a aussi étudié l'action de l'ozone sur deux polymères du cyclo-octadiène, dans le but d'établir si l'ozone est capable d'exercer une action de dépolymérisation. Avec l'un de ces polymères, le dicyclo-octadiène, on obtient un ozonide explosif qui semblerait identique à l'ozonide du cyclo-octadiène monomère et qui, en tout cas, se décompose par l'action de l'eau, avec production de dialdéhyde et d'acide succiniques. Il semble donc que l'ozone soit capable de dépolymériser le dicyclo-octadiène, et cela présente un certain intérêt pour l'étude de l'action de l'ozone sur le caoutchouc. (Voyez plus loin.) Au contraire, le polycyclo-octadiène de WILLSTETTER, traité en solution dans le tétrachlorure de carbone par l'ozone, fournit un *ozonide* différent, sous la forme d'une poudre rouge non explosive, insoluble dans tous les solvants et très difficilement décomposable par l'eau bouillante, avec production de dialdéhyde succinique. Il ne semble pas que, dans ce cas, l'ozone exerce une action dépolymérisante.

¹ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 671 (1908).

CAOUTCHOUC ET GUTTA-PERCHA

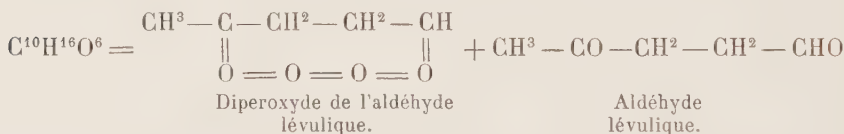
Formation des diozonides dérivés du caoutchouc et de la gutta. — L'étude des produits formés par l'action de l'ozone sur le caoutchouc Para et la gutta-percha a permis à C. HARRIES ¹ d'apporter une contribution importante à la connaissance de la constitution de ces matières.

Le caoutchouc Para et la gutta percha purs, traités en solution chloroformique par l'ozone, fournissent des ozonides de même formule $C^{10}H^{16}O^6$.

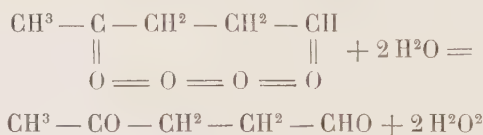
Ces produits possèdent les propriétés générales des ozonides. A l'opposé du caoutchouc et de la gutta dont ils dérivent, ils sont solubles dans divers solvants en donnant, non point des solutions colloïdales, mais des solutions véritables qui peuvent servir à la détermination du poids moléculaire par les méthodes cryoscopique et tonométrique. L'application de ces méthodes conduit, pour les deux ozonides, à une même formule simple $C^{10}H^{16}O^6$, tandis que le caoutchouc et la gutta sont des carbures condensés $(C^{10}H^{16})^x$.

L'analogie entre ces deux ozonides se poursuit encore dans la nature des produits qu'ils forment sous l'action décomposante de l'eau bouillante.

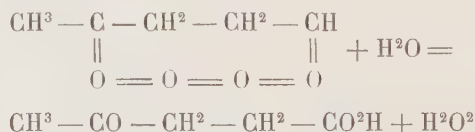
Rupture des diozonides. — Si cette action est insuffisamment prolongée, les diozonides se décomposent avec formation d'aldéhyde lévulique et d'un dipéroxyde de cet aldéhyde :



Au contraire, une action prolongée de l'eau bouillante détruit à son tour ce dipéroxyde, avec formation d'aldéhyde lévulique et d'eau oxygénée :



La décomposition s'effectue également dans une autre direction, en donnant de l'acide lévulique :



¹ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **37**, 2708 (1904); **38**, 1195 et 3985 (1905); *Zeitschrift für angewandte Chemie*, **20**, 1265 (1907).

De sorte que les produits de la réaction sont finalement l'acide et l'aldéhyde lévuliques. Il importe, en outre, de remarquer que ce sont les *seuls produits* qui prennent naissance aux dépens de l'ozonide du caoutchouc, aussi bien que de celui de la gutta. Toutefois, et cela est assez étrange, les quantités respectives d'acide et d'aldéhyde produites sont différentes dans les deux cas.

Pour préciser ce point important, nous indiquerons ici le résumé d'une série de dosages effectués par C. HARRIES sur 5 grammes de matière.

DIOZONIDE DU CAOUTCHOUC

Aldéhyde lévulique	2 ^{gr} ,3
Acide lévulique	1 0
Diperoxyde d'aldéhyde lévulique.	0 7
Diozonide non décomposé	0 5

DIOZONIDE DE LA GUTTA

Aldéhyde lévulique	de	0 ^{gr} ,96	à	1 ^{gr} ,3
Acide lévulique	de	2 7	à	3 13
Diperoxyde d'aldéhyde lévulique.	de	0 1	à	0 3
Diozonide non décomposé	de	0 1	à	0 3

La quantité d'aldéhyde lévulique est donc prépondérante parmi les produits de décomposition du diozonide du caoutchouc, tandis que l'acide lévulique ne dépasse jamais 25 p. 100. Au contraire, le diozonide de la gutta produit surtout de l'acide lévulique et relativement peu d'aldéhyde.

Il faut remarquer, en outre, que si l'on soumet le diozonide de la gutta à l'action ménagée de la vapeur d'eau, dans les conditions propres à décomposer ce produit en aldéhyde lévulique et diperoxyde de cet aldéhyde, on obtient une quantité de ce diperoxyde incomparablement plus faible qu'en partant du diozonide du caoutchouc.

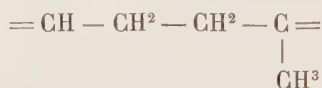
Il faut en conclure que les deux diozonides ont une structure très voisine, mais ne sont cependant pas identiques¹.

Il nous reste maintenant à montrer en quoi l'étude des ozonides apporte des lumières sur la constitution du caoutchouc et de la gutta.

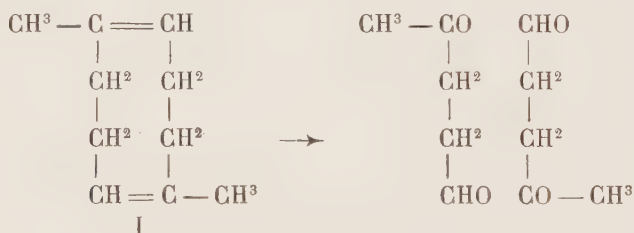
¹ K.-O. GOTTLOB, *Gummi Zeitung*, **22**, n° 12, 21, a préparé les ozonides de 16 caoutchoucs africains de diverses origines, dont 8 provenaient de l'Est africain et 8 de l'Ouest africain. Les ozonides de tous ces caoutchoucs se scindent en donnant les mêmes produits que ceux du caoutchouc Para et de la gutta; de plus, les quantités relatives d'acide lévulique et d'aldéhyde lévulique sont sensiblement celles que fournit l'ozonide de la gutta. On peut donc conclure que les caoutchoucs africains renferment le même complexe moléculaire que la gutta ou des complexes analogues. Quoi qu'il en soit, l'emploi de l'ozone permettrait de différencier le caoutchouc Para des caoutchoucs africains.

Conclusions relatives à la constitution du caoutchouc et de la gutta.
 — On sait¹ que la gutta-percha et le caoutchouc sont formés essentiellement d'un hydrocarbure polymérisé (C¹⁰H¹⁶)^x, x étant indéterminé. La production de diozonides de la forme C¹⁰H¹⁶O⁶ permet de conclure que l'action de l'ozone libère les molécules associées, et que chacune de ces molécules renferme deux doubles liaisons.

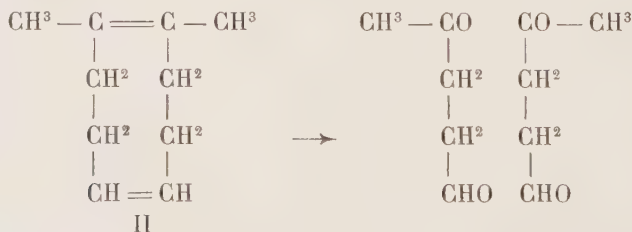
La formation exclusive d'aldéhyde et d'acide lévuliques, par rupture des diozonides, indique la présence dans l'hydrocarbure fondamental du caoutchouc aussi bien que dans celui de la gutta, du complexe :



La formule C¹⁰H¹⁶ admettant deux fois ce complexe, il en résulte que ces hydrocarbures possèdent une chaîne fermée comprenant huit atomes de carbones et deux doubles liaisons, c'est-à-dire qu'ils dérivent d'un diméthyl-cyclo-octadiène. Si l'on considère que le diozonide de ce carbure donne par rupture de l'aldéhyde lévulique, deux formules restent possibles pour le diméthyl-cyclo-octadiène. Dans l'une, les deux complexes sont assemblés en sens inverse :



Dans l'autre, au contraire, les méthyles sont fixés sur deux atomes de carbone voisins :



Pour faire un choix entre les formules I et II, C. HARRIES tient compte de

¹ ADRIANI, *Jahresbericht* 521 (1850), 496 (1860); GLADSTONE et HILBERT, *Journal Chem. Soc.*, 53, 679 (1888); W. RAMSAY, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 31, 1367 (1902); A. TSCHIRCH, *Liebig's Annalen*, 243, II, 114 (1905).

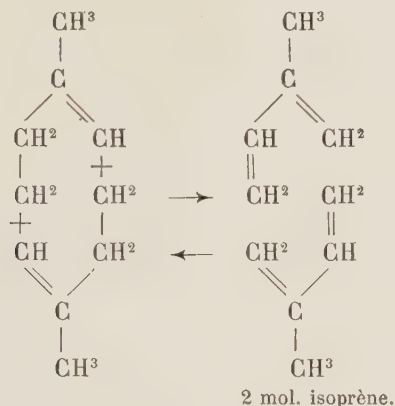
la nature des produits que donnent le caoutchouc et la gutta par l'action de la chaleur. Parmi ces produits se trouvent l'*isoprène* et le *dipentène*¹.

Or la formation de ces hydrocarbures est difficile à concevoir si l'on adopte la formule II.

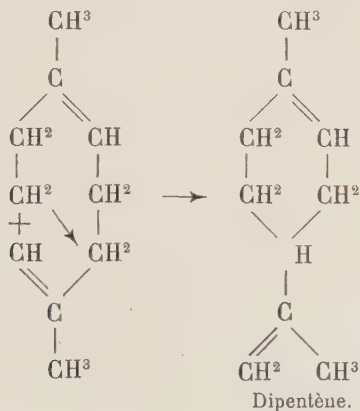
Elle reçoit au contraire une explication facile avec la formule I.

Deux molécules d'isoprène résulteraient de la scission aux points indiqués par des traits.

La réaction inverse pourrait d'ailleurs se produire si l'on admet avec TILDEN que l'isoprène est transformable en caoutchouc par l'action de l'acide chlorhydrique :



La formation de dipentène résulterait d'une rupture de la chaîne octo-carbonée et de sa transformation en chaîne hexacarbonée :



On connaît déjà des exemples de transformation de chaînes à 7 termes en chaînes à 6 termes (BUCHNER, EINHORN, WILLSTETTER); il est vraisemblable

¹ G. WILLIAMS, *Proceedings Royal. Soc.*, **40**, 516 (1860).

que le cyclooctadiène doit avoir une tendance plus marquée encore à s'isomériser en dipentène.

Il est bon d'indiquer cependant que le dipentène pourrait avoir une origine différente et résulter de la polymérisation de l'isoprène d'abord formé.

Cette transformation de l'isoprène en dipentène (terpilène) a été, en effet, réalisée par G. BOUCHARDAT¹.

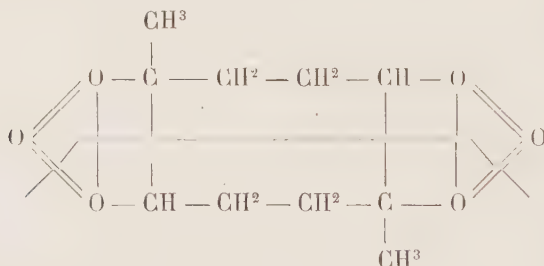
La formule I correspondrait donc à la fois à l'hydrocarbure fondamental du caoutchouc et à celui de la gutta, qui seraient ainsi les produits de polymérisation du 1-5 *diméthylcyclo-octadiène* 1-5.

Cette formule possédant deux doubles liaisons est d'accord avec ce fait que le caoutchouc donne des dérivés d'addition et que le caoutchouc et la gutta, ni aucun de leurs dérivés d'addition, ne possèdent le pouvoir rotatoire. Elle n'admet pas de stéréoisomérie ; mais si l'on sature ces doubles liaisons par deux molécules d'ozone, la possibilité de la stéréoisomérie apparaît, parce que les groupes ozonides et les groupes méthyles peuvent être situés du même côté ou de part et d'autre du plan contenant l'anneau. Le même carbure donnerait ainsi naissance à deux ozonides distincts.

Ainsi serait expliquée l'identité des produits obtenus par la rupture de l'un et l'autre ozonide.

Il reste à rendre compte de la production de quantités différentes d'acide et d'aldéhyde lévuliques dans l'un et l'autre cas. Pour cela, C. HARRIES admet que le mode de rupture est différent pour les deux ozonides.

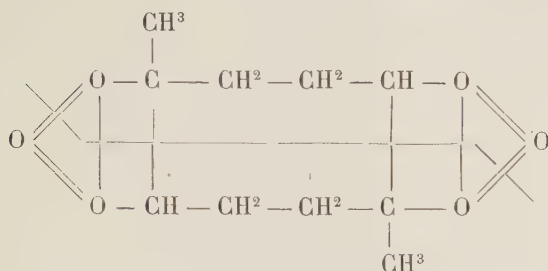
Le diozonide du caoutchouc, qui donne d'abord du diperoxyde d'aldéhyde lévulique et finalement beaucoup d'aldéhyde lévulique et une quantité relativement faible d'acide, se scinderait principalement de la manière indiquée par la figure suivante :



Le diperoxyde d'aldéhyde lévulique ainsi formé se rompt ensuite, comme nous l'avons indiqué, en donnant surtout de l'aldéhyde lévulique. Cet aldéhyde doit donc l'emporter de beaucoup en quantité sur l'acide formé simultanément.

Le mode de rupture du diozonide de la gutta serait au contraire représenté de la manière suivante :

¹ G. BOUCHARDAT, *Bull. Soc. Chim.*, **24**, 112 (1875).



qui expliquerait à la fois la prépondérance de l'acide lévulique dans les produits de rupture et l'absence presque complète de diperoxyde d'aldéhyde lévulique.

Dans ce second mode de représentation, les deux groupes aldéhydiques sont mis en liberté sous la forme peroxyde $R - CH = O = O$, forme éminemment propre à donner naissance à l'acide correspondant.

En quoi consiste maintenant la différence de structure qui distingue l'hydrocarbure du caoutchouc de celui de la gutta.

C. HARRIES la rapporte à deux causes : d'abord à un degré différent de polymérisation du diméthyl-cyclo-octadiène, ensuite et surtout à un mode différent d'association des molécules de ce carbure dans le caoutchouc et la gutta.

Sans se dissimuler la large part d'hypothèse que renferment nécessairement ces conceptions, on ne peut méconnaître le profond intérêt qu'elles présentent.

Il nous reste maintenant à préciser quelques points particuliers relatifs aux diozonides du caoutchouc Para et de la gutta.

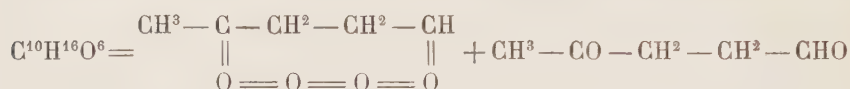
Préparation et propriétés des diozonides. — On part de substances très pures, obtenues en répétant plusieurs fois un traitement consistant à précipiter par l'alcool la solution benzénique de caoutchouc ou de gutta et à épuiser le précipité au Soxhlet par l'acétone ; on obtient ainsi des produits de composition $(C^{10}H^{16})^x$ qui donnent des solutions colloïdales, et dont il est par suite impossible de déterminer le poids moléculaire par les méthodes usuelles.

Ces hydrocarbures sont dissous dans le chloroforme à raison de 10 grammes de carbure pour 200 centimètres cubes de solvant, et cette solution, soigneusement refroidie, est traitée par l'ozone à 5,5-6 p. 100 pendant neuf à dix heures, pour les quantités indiquées. On évapore ensuite le chloroforme dans le vide sans dépasser 20° : le rendement est quantitatif. On purifie le diozonide en le dissolvant dans l'éther acétique et le précipitant par l'éther de pétrole. On obtient ainsi, après dessiccation, les ozonides du caoutchouc et de la gutta sous la forme de masses vitreuses solubles dans l'alcool, l'acide et l'éther acétiques, insolubles dans l'éther de pétrole. Ils détonent quand on les chauffe rapidement.

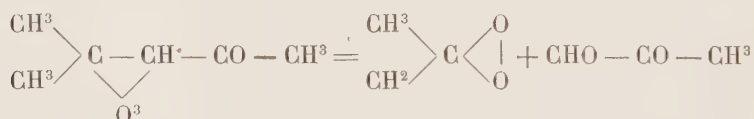
L'ozonide du caoutchouc, qui a été le mieux étudié, présente à un haut degré la propriété que C. HARRIES et K. LANGHELD ont reconnu aux ozonides d'agir

sur la plaque photographique avec plus d'intensité que l'ozone lui-même. La détermination des poids moléculaires par la cryoscopie (acide acétique) et la tonométrie (acétate de méthyle) conduit, nous l'avons dit déjà, à des nombres concordant avec la formule $C^{10}H^{16}O^6$; cependant, en soumettant le diozonide du caoutchouc à la cryoscopie en solution benzénique, C. HARRIES a obtenu des résultats compris entre les nombres exigés pour les formules $(C^{10}H^{16}O^5)^2$ et $(C^{10}H^{16}O^6)^3$.

Nous avons signalé plus haut comment se décompose le diozonide du caoutchouc par action ménagée de l'eau, en aldéhyde lévulique et peroxyde de cet aldéhyde. Ce dédoublement peut se réaliser et se réalise effectivement, en l'absence de toute trace d'eau et sans qu'on puisse déterminer exactement les conditions de cette décomposition. Si on considère la réaction :



on reconnaîtra qu'elle présente la plus grande analogie avec le dédoublement, en l'absence de l'eau également, de l'ozonide de l'oxyde méesityle en peroxyde d'acétone et méthylglyoxal :

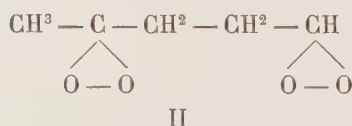
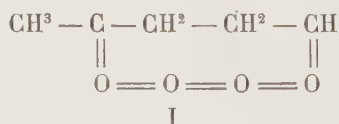


Puisque la première action de l'ozone sur les carbures du caoutchouc et de la gutta paraît être de dépolymériser ces carbures, il était indiqué d'essayer d'obtenir le 4-5 diméthylcyclo-octadiène 4-5 à partir des ozonides. Les essais tentés par C. HARRIES sont restés infructueux. L'amalgame d'aluminium en milieu étheré réduit le diozonide du caoutchouc en donnant, suivant les conditions de la réaction, de l'aldéhyde lévulique ou ses produits de réduction. Les autres réducteurs agissent d'une manière analogue. Cependant l'action de la poudre de zinc en milieu méthylique donne, à côté d'un peu d'aldéhyde lévulique, le sel de zinc de l'acide lévulique.

Le zinc méthyle et les réactifs de GRIGNARD réagissent violemment, avec formation de produits que l'eau détruit, en donnant naissance à un carbure et à de l'acide lévulique.

Enfin le brome en solution acétique donne, suivant la température de la réaction, de l'aldéhyde bromolévulique ou des acides lévuliques polybromés.

Diperoxyde d'aldéhyde lévulique. — Des deux formules possibles pour ce diperoxyde :



C. HARRIES préfère la première, qui rend mieux compte de la grande stabilité de ce produit.

Ce diperoxyde est préparé, à partir du diozonide du caoutchouc, soit par décomposition spontanée, soit par action ménagée de l'eau bouillante. On ne peut l'obtenir par la réaction de l'eau oxygénée sur l'aldéhyde lévulique; sa formation à partir du diozonide ne résulte donc pas d'une action secondaire. Il cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles fusibles à 197° en se décomposant.

Par l'action prolongée de l'eau bouillante, il subit la décomposition déjà indiquée en aldéhyde et acide lévuliques. Le fait que l'aldéhyde lévulique se forme en plus grande quantité que l'acide s'accorde mieux aussi avec la formule I qu'avec la formule II.

Le diperoxyde d'aldéhyde lévulique est insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole; il se dissout dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther acétique.

Il présente toutes les propriétés d'un peroxyde; il détone quand on le chauffe rapidement, il libère l'iode de l'iodure de potassium, décolore l'indigo, réduit le permanganate de potassium.

Il ne réduit ni la liqueur de Fehling ni le nitrate d'argent ammoniacal, ou du moins très faiblement; mais son pouvoir réducteur vis-à-vis de ces réactifs devient très marqué, après l'action de l'eau bouillante.

Il ne donne point directement de phénylhydrazone; ce qui indique, d'après HARRIES, que les carbonyles sont liés.

Il se comporte comme un acide monobasique et donne un *sel d'argent* peu soluble. Le voisinage du groupe peroxyde communiquerait à l'atome d'hydrogène du groupe aldéhydique des propriétés acides; aussi ce corps fut-il tout d'abord considéré par HARRIES comme un acide véritable.

SÉRIE TERPÉNIQUE

Pinène. — Un papier imbibé d'essence de térébenthine s'enflamme spontanément dans l'oxygène ozonisé à 9 p. 100 au moins ¹.

La propriété que possède l'essence de térébenthine d'absorber l'ozone est d'ailleurs connue depuis longtemps et a été mise à profit pour établir la composition de l'ozone; mais la nature des produits formés n'avait pas été établie.

C. HARRIES et H. NERESHEIMER ² ont étudié l'action de l'ozone sur un pinène bouillant à 50° sous 15 millimètres et donnant $[\alpha]_D = +9^\circ$ à 19° dans un tube de 1 décimètre. En opérant en solution dans le tétrachlorure de carbone ou l'hexane, ils ont obtenu deux ozonides distincts qui peuvent être facilement séparés, grâce à leur différence de solubilité dans l'éther et le

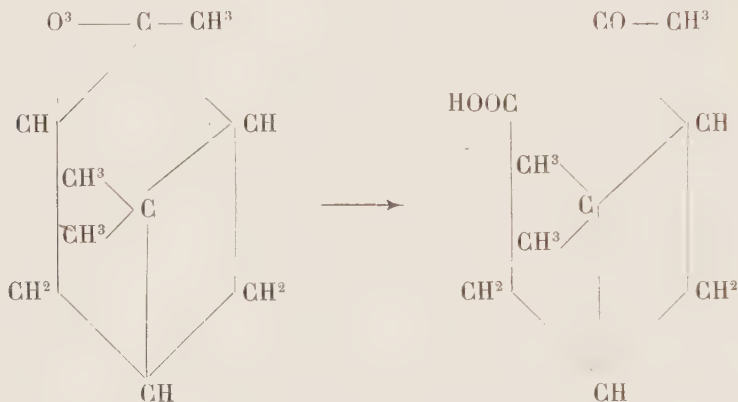
¹ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 42 (1908).

² C. HARRIES et H. NERESHEIMER, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 38 (1908).

tétrachlorure de carbone, et qui présentent toutes les propriétés générales des ozonides.

Le premier ou *perozonide du pinène* est solide, il ne paraît point posséder de composition définie; sa formule se rapproche toutefois plus de $C^{10}H^{16}O^4$ que de $C^{10}H^{16}O^3$. Il est complètement insoluble dans les solvants usuels et se décompose entre 80 à 85°.

Il correspond au pinène normal et non à un produit de transformation comme C. HARRIES¹ l'avait d'abord supposé; en effet, il se décompose très lentement par ébullition avec l'eau, en donnant de l'eau oxygénée et de l'acide pinonique :



Le second *ozonide du pinène* $C^{10}H^{10}O^3$ est huileux et se forme en quantité prépondérante (80 à 90 p. 100). Il diffère du précédent, en ce qu'il est facilement soluble dans les solvants usuels; il est néanmoins peu soluble dans l'hexane; sa densité à 20° est de $D = 1.310$; son pouvoir rotatoire en solution chloroformique à 52.45 p. 100 est à 20° de

$$[\alpha]_D = +11^{\circ}40'$$

Il se décompose par l'action de l'eau bouillante, des alcalis à chaud, ou par distillation dans le vide, en donnant des produits qui renferment vraisemblablement de l'aldéhyde pinonique et certainement de l'acide pinonique actif.

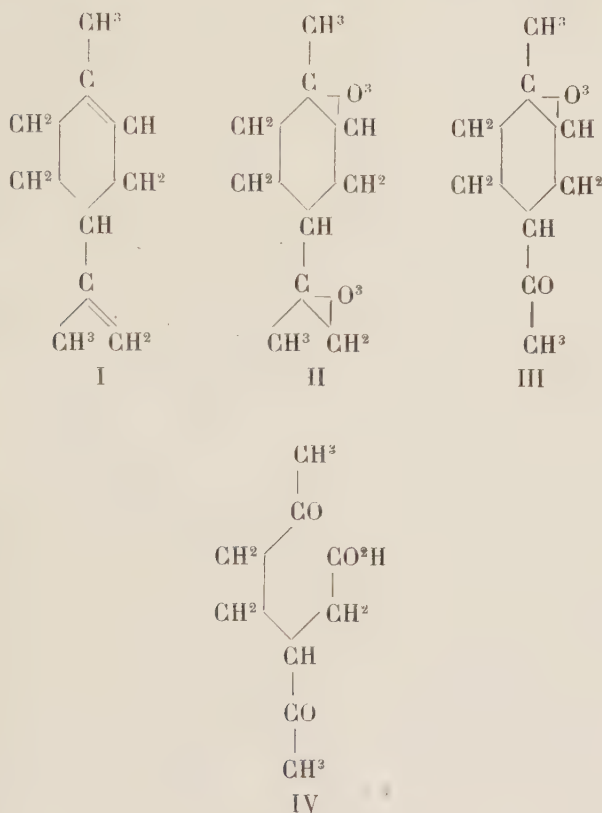
D'après ces résultats, l'ozone se fixerait directement sur le pinène, sans l'isomériser au préalable.

d-Limonène (Δ^1 .⁸ *Menthadiène*). — Le d-limonène (I) ozonisé en solution chloroformique fournit un diozonide $C^{10}H^{16}O^6$ (II) fusible vers 60-65° et se décomposant avec explosion vers 85°. Ce composé possède les solubilités générales des ozonides; sa densité à 18° est de $D = 1.438$; son pouvoir rotatoire en solution chloroformique à 0,95 p. 100 est de $[\alpha]_D = 9^{\circ}32'$ à 18°.

¹ C. HARRIES, *Liebig's Annalen*, **343**, 334 (1905).

Par action ménagée de l'acide acétique étendu et bouillant, ce diozonide se scinde en un *céto-ozonide* (III). Par une ébullition prolongée, le second groupe ozonide est détruit à son tour, mais les produits résultant de cette décomposition ne furent pas caractérisés.

L'oxydation du diozonide en solution acétique fournit l'acide β - δ diacétylvalérique (IV) :



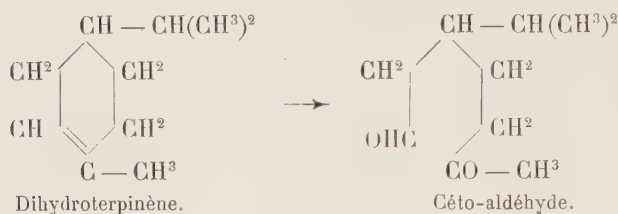
Le d-limonène paraît aussi susceptible de fournir un perozone $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^7$. (H. NERESHEIMER¹.)

Carvomenthène. — Le carvomenthène $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$ (dihydroterpinène, dihydrolimonène, dihydrophellandrène), soumis à l'action successive de l'ozone en milieu benzénique puis de l'eau bouillante, fournit un cétoaldéhyde $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$ bouillant à 119° - 125° .

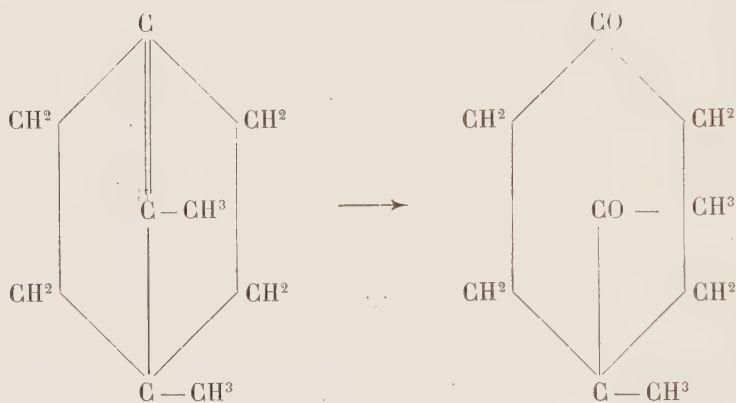
F.-W. SEMMLER² représente ainsi cette transformation :

¹ H. NERESHEIMER, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

² F.-W. SEMMLER, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 2959 (1907).



Santène. — Le santène¹, que l'on rencontre dans l'essence de santal, est oxydé par l'ozone, en présence de l'eau, en donnant normalement une dicétone :



Cédrène. — F.-W. SEMMLER et A. HOFFMANN², soumettant le cédrène $\text{C}^{15}\text{H}^{24}$ à l'action de l'ozone, ont obtenu un cetoaldéhyde de formule $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{O}^2$.

ALCOOLS, CÉTONES ET ACIDES

Terpinéol (Δ^1 Menthène-8-ol). — L'ozone agit sur le terpinéol en solution chloroformique, en donnant un ozonide sirupeux, qui paraît être un mélange du diozonide d'un menthadiène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^6$ et du perozone correspondant $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^7$. Il y aurait donc déshydratation préalable du terpinéol³.

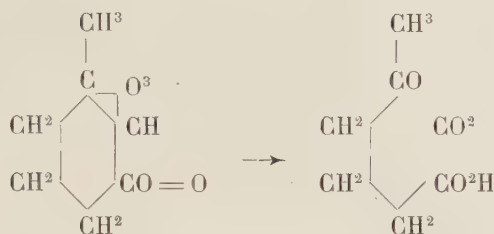
Δ^1 -Méthylcyclohexénone-3. — L'ozonide de cette cétone forme un liquide

¹ F.-W. SEMMLER, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 4595 (1907).

² F.-W. SEMMLER et A. HOFFMANN, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 3525 (1907).

³ H. NERESHEIMER, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

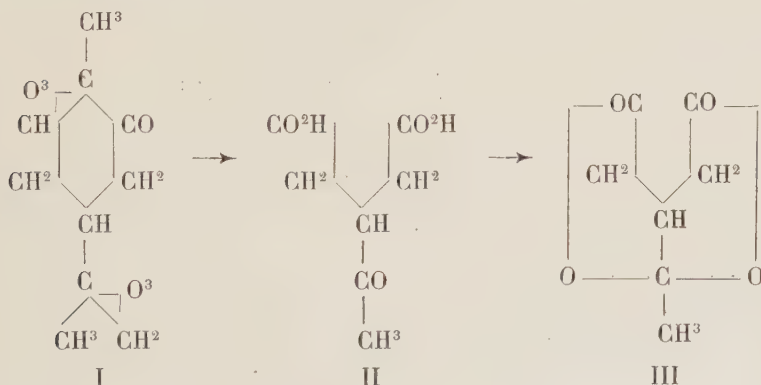
sirupeux, dont la composition n'a pu être établie, en raison de ses propriétés explosives. L'action de l'eau chaude le décompose facilement, en donnant de l'acide γ -acétylbutyrique¹ :



Carvone ($\Delta^{1,9}$ Menthadiène-one-6). — Cette cétone, ozonisée en solution chloroformique, fournit le *diozonide normal* $C^{10}H^{14}O^7$ I sous la forme d'une huile jaune qui se décompose lentement, avec formation d'aldéhyde formique.

Ce diozonide, traité à nouveau par l'ozone en solution dans le tétrachlorure de carbone, paraît donner un *diozonide-peroxyde* liquide épais extrêmement instable, qui explose spontanément en donnant naissance à du formaldéhyde et à une huile jaune de composition $C^9H^{10}O^5$ qui est sans doute un dicétoozonide.

Par action de l'eau bouillante, ce composé, comme d'ailleurs aussi le diozonide, fournit de l'acide β -acétylglutarique II ou plutôt sa dilactone III (H. NERESHEIMER²) :

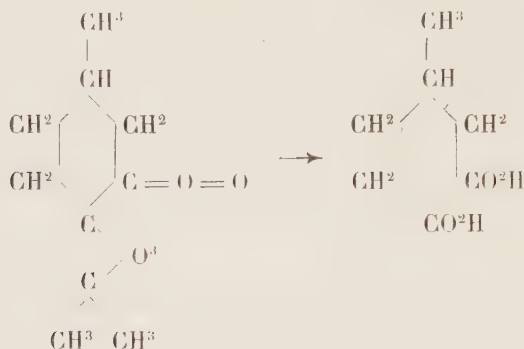


Pulégone. — La pulégone fournit un ozonide-peroxyde $C^{10}H^{16}O^5$ qui se décompose par l'action de l'eau, en donnant de l'acide β -méthyladipique, au lieu de la méthylcyclohexanedione attendue³ :

¹ H. NERESHEIMER, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

² H. NERESHEIMER, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

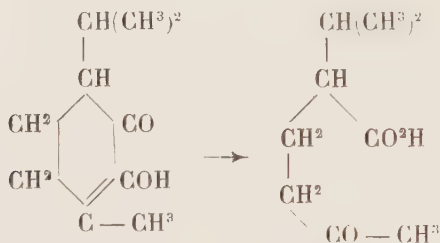
³ C. HARRIES et A. HIMMELMANN, *Ber. D. chem. G.*, **41**, 2190 (1908).



Il ne se forme pas de peroxyde d'acétone.

H. NERESHEIMER¹ suppose qu'un des groupes CH^3 fournit l'hydrogène nécessaire pour la formation de l'acide β -méthyladipique.

Buccocamphre (diosphénol) $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^2$. — L'action de l'ozone sur le camphre de Buchu conduit à l'acide α -isopropyl- γ -acétyl-n-butyrique :



L'aldéhyde α -cétonique $\text{R}-\text{CO}-\text{CHO}$, qui se forme vraisemblablement suivant la règle de C. HARRIES, subit une oxydation plus profonde. Quoi qu'il en soit, cette réaction a fourni à F.-W. SEMMLER et MC. KENZIE², la clé de la constitution du diosphénol.

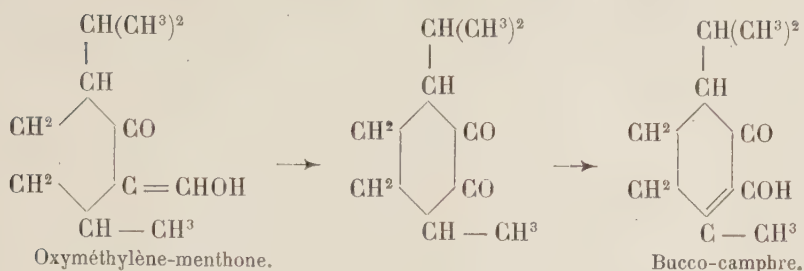
Oxyméthylène-menthone. — F.-W. SEMMLER et MC. KENZIE³ en traitant d'une manière ménagée l'oxyméthylène-menthone en présence de l'eau par l'ozone, ont réalisé la synthèse du buccocamphre.

Il se forme intermédiairement une dicétone qui, sous l'influence des acides qui prennent naissance simultanément, s'isomérise en alcool cétonique correspondant :

¹ H. NERESHEIMER, *Inaugural Dissertation*, Kiel (1907).

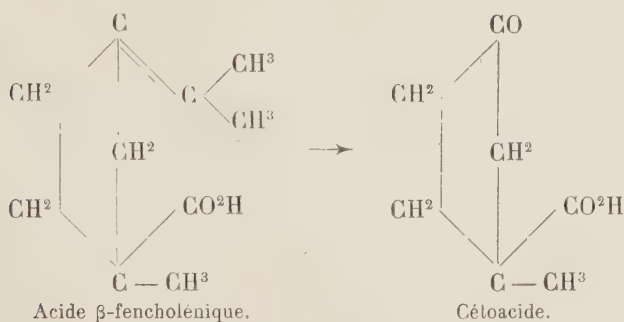
² F.-W. SEMMLER et MC. KENZIE, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 1164 (1906).

³ F.-W. SEMMLER et MC. KENZIE, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 1170 (1906).



L'action de l'ozone est donc ici tout à fait normale.

Acide β -fencholénique. — F.-W. SEMMLER et K. BARTELT¹ ont obtenu, par l'action de l'ozone sur l'acide β -fencholénique, un acide cétonique $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^3$:



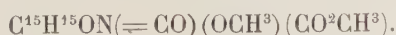
La constitution de cet acide cétonique a été établie par l'étude de ses produits d'oxydation.

La réaction de l'ozone apporte donc un élément utile pour la connaissance de la constitution de la fenchone.

ALCALOÏDES

L'emploi de l'ozone paraît devoir rendre des services dans la détermination de la constitution de certains alcaloïdes.

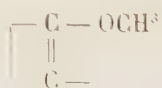
En traitant la *thébaïne* par l'ozone, R. PSCHORR et H. EINBECK² ont obtenu l' α -*thébaïzone*, qui est l'éther méthylique d'un acide cétonique



¹ F.-W. SEMMLER et K. BARTELT, *Ber. D. chem. G.*, **39**, 3961 (1906).

² R. PSCHORR et H. EINBECK, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 3652 (1907).

L'obtention de ce produit démontrerait l'existence dans la thébaïne d'un groupe



qui se transformerait, par action de l'ozone dans le suivant :



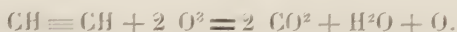
TROISIÈME PARTIE

ACTION DE L'OZONE SUR LES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

Le nombre des composés acétyléniques soumis jusqu'ici à l'action de l'ozone est assez restreint.

Acétylène. — D'après MAILPERT¹, l'acétylène est détruit par l'ozone, avec formation des acides carbonique et formique, à l'exclusion de l'acide acétique.

Si l'on met en contact volumes égaux d'acétylène et d'oxygène ozonisé à 50 milligrammes par litre, il se produit une explosion violente. La réaction, d'après M. OTTO², serait représentée par l'équation suivante :



En mélangeant à l'acétylène un cinquième de son volume d'oxygène ozonisé, l'explosion est beaucoup moins vive : il se produit une flamme fuligineuse et il se dépose du charbon.

L'acétylène, en raison de la violence avec laquelle il réagit, se prête mal à une étude systématique de l'action de l'ozone sur les triples liaisons. Il n'en est plus de même avec les acides stéarolique et phénylpropiolique.

D'après E. MOLINARI³, l'air ozonisé à 1 p. 100 serait sans action sur ces acides et constituerait un excellent réactif pour distinguer les composés acétyléniques des biéthyléniques et alléniques.

Au contraire, en opérant avec de l'ozone à 10 p. 100, C. HARRIES⁴ a montré que ces deux acides fixent facilement l'ozone, en donnant des ozonides dont la composition n'a pu être établie, en raison de leur faible stabilité, mais qui se dédoublent avec une grande netteté.

Acide stéarolique. — L'ozonide de cet acide se prépare en solution dans l'hexane : il paraît contenir quatre atomes d'oxygène, c'est donc vraisemblablement un ozonide-peroxyde.

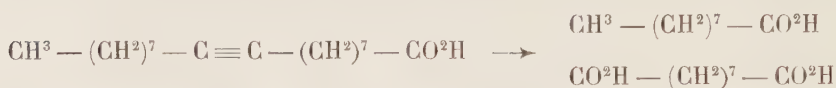
¹ MAILPERT, *Comptes rendus*, **94**, 1187 (1882).

² M. OTTO, *Annales de chimie et de physique*, 7^e série, **13**, 116 (1898).

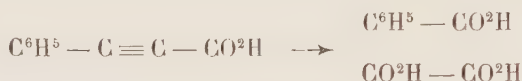
³ E. MOLINARI, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 4156 (1907); **41**, 2782 (1908).

⁴ C. HARRIES, *Ber. D. chem. G.*, **40**, 4907 (1907).

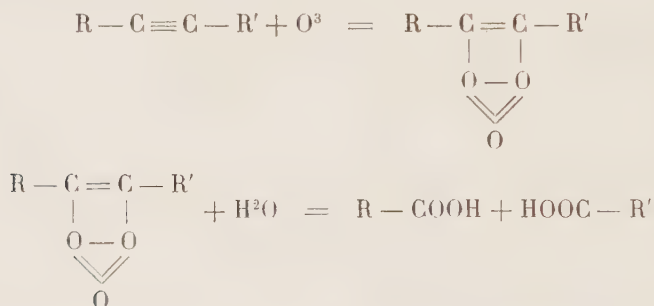
Il se décompose par action de l'eau, en donnant presque quantitativement de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique :



Acide phénylpropionique. — L'action de l'ozone sur cet acide dissous dans l'hexane produit une explosion violente ; en opérant dans le tétrachlorure de carbone, on peut néanmoins préparer un *ozonide*, sous forme d'une bouillie de cristaux blancs. Cet ozonide est très instable ; il explose spontanément. Il est facilement décomposé par l'eau froide, en donnant de l'acide benzoïque et de l'acide oxalique :



Il semble donc légitime d'admettre que l'ozone se fixe sur la liaison acétylénique comme sur la liaison éthylénique. La rupture des ozonides ainsi formés est particulièrement facile et donne des produits acides, à l'exclusion de produits aldéhydiques :



Dans cette décomposition, l'ozonide de l'acide stéarolique donne naissance à de l'eau oxygénée, formée sans doute aux dépens du quatrième atome d'oxygène fixé sur le carbonyle acide; au contraire, l'ozonide de l'acide phénylpropiolique n'en fournit point.

QUATRIÈME PARTIE

PRINCIPALES APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'OZONE

Les propriétés de l'ozone vis-à-vis des substances organiques ont donné lieu à un certain nombre d'applications industrielles.

Industrie des parfums. — L'action de l'ozone sur les composés à liaisons éthyléniques a été utilisée pour la préparation de la vanilline à partir de l'isoeugénol, du pipéronal à partir de l'isosafrol, de l'aldéhyde anisique à partir de l'anethol¹. (Voyez page 59.)

Industrie des matières colorantes. — Dans l'industrie des matières colorantes, l'ozone paraît avoir été appliqué à la préparation du noir d'aniline².

Les tentatives d'oxydation de l'indol par l'ozone, pour la fabrication de l'indigo, ne semblent pas avoir donné de résultats pratiques, à cause des propriétés oxydantes trop énergiques de l'oxygène ozonisé. Par contre, des méthodes de teinture de fibres végétales et animales, par développement direct du composé colorant sur la fibre sous l'influence de l'air ozonisé, auraient été utilisées industriellement³.

Vieillessement et amélioration des vins, alcools, eaux-de-vie et spiritueux. — Les vins et les alcools destinés à la consommation doivent subir, pendant longtemps, le contact d'une petite quantité d'air avant que leur bouquet ne se développe. PASTEUR a, le premier, proposé l'ozone comme agent de vieillissement et de purification. Les essais tentés dans cette voie ont donné des résultats, et de nombreux procédés ont été proposés pour le traitement des vins et des alcools par l'air ozonisé⁴.

WIEDEMAN⁵ a établi à Boston une usine où l'on pratique le vieillissement

¹ OTTO et VERLEY, *Brev. all.* 97620. — EDWARD-CHARLES SPURG, *Brev. all.* 192565 (S 2374) KL 12 (1907).

² Cf. DE LA COUX, *l'Ozone*, p. 169 et 175.

³ Cf. DE LA COUX, *loc. cit.*, p. 175.

⁴ Cf. DE LA COUX, *loc. cit.*, p. 377, 397.

⁵ WIEDEMAN, *Comptes rendus*, 75, 538 (1872).

du whisky par l'ozone. Les liquides alcooliques se trouvent, en même temps, très améliorés par la disparition de leur matière résineuse, sous l'influence oxydante de l'ozone. Le même auteur préconise l'emploi de l'ozone pour la préparation du vinaigre.

Industrie des vernis. — La transformation des huiles siccatives sous l'influence de l'oxygène de l'air à la température ordinaire se fait lentement. Les glycérides, tels que la linoléine, qui constituent ces huiles et dont l'oxydation provoque la résinification, sont oxydés d'une façon beaucoup plus rapide sous l'influence de l'air ozonisé. L'opération s'effectue généralement en dirigeant le gaz oxydant dans l'huile chauffée vers 30° à 40°¹.

Durcissement des bois. — Les bois destinés à la fabrication des instruments de musique sont soumis à l'action de l'ozone. Ils acquièrent, sous cette influence, une belle sonorité, une plus grande dureté, et résistent mieux aux variations de température².

Applications en sucrerie. — Les jus de canne, de betterave ou les solutions sucrées en général, qui renferment des impuretés organiques et sont colorées, peuvent être décolorés par l'action de l'air ozonisé, sans altération de la matière sucrée³.

Épuration des huiles, graisses, savons. — L'emploi, en proportion ménagée, de l'air ozonisé, est utilisé de préférence à certains réactifs oxydants, tels que le bichromate de potasse, le permanganate de potasse, l'acide chromique, à l'épuration et à l'amélioration des huiles et des graisses. Son action se traduit par la disparition du dichroïsme et la destruction de mauvaises odeurs.

Ces propriétés ont reçu également leur application dans la fabrication des savons⁴.

Application au blanchiment. — L'air ozonisé a été préconisé comme agent de blanchiment des farines⁵; mais d'après FLEURENT⁶, l'action blanchissante serait due, non à l'ozone, mais aux produits nitreux qui l'accompagnent souvent.

En amidonnerie, en féculerie, dans la fabrication des dextrines, l'emploi de l'air ozonisé comme agent décolorant tendrait à se substituer à celui du noir animal⁷.

La cire, la gomme laque, l'ivoire, les plumes, les tissus, les fibres, etc., sont également blanchis industriellement par l'air ozonisé⁸.

¹ Cf. DE LA COUX, *l'Ozone*, p. 462.

² Cf. DE LA COUX, *loc. cit.*, p. 366.

³ MAUMENÉ, *Comptes rendus*, **81**, 107 (1872). — BEANES, *Journ. Chem. Soc.*, **22**, 124 (1869). — A.-R. LEEDS, *Chem. News*, **40**, 86. — VERLEY, *Br. am.*, 637, 363. — THE RECTIFYING AND REFINING CO, *Br. franç.*, 262. 244. — Cf. DE LA COUX, *loc. cit.*, p. 423.

⁴ Cf. DE LA COUX, *loc. cit.*, p. 457.

⁵ Brev. FICHOT, 7 mai 1898.

⁶ E. FLEURENT, *Bull. Soc. chim.*, **35**, 383 (1906).

⁷ Cf. DE LA COUX, *loc. cit.*, p. 453.

⁸ Cf. DE LA COUX, *loc. cit.*, p. 449.

Applications à la désinfection, à la stérilisation et à la conservation.

— Les propriétés oxydantes de l'ozone en font un agent antiseptique de premier ordre. Il détruit les bactéries et les diastases ¹.

De là, de nombreuses applications de l'ozone comme agent de conservation et d'assainissement. Mais son application à la conservation des viandes et des liquides organiques est limitée par l'action chimique qu'il exerce sur leurs constituants. C'est ainsi qu'il retarde la coagulation du lait au cours de la fermentation lactique, mais ne peut servir à le stériliser, car il attaque la caséine et la graisse, le lactose restant inaltéré.

Par contre, son efficacité dans la stérilisation des linges, dans l'assainissement des atmosphères viciées et dans l'épuration des eaux, a été depuis longtemps reconnue et a reçu de nombreuses applications ². Ce dernier emploi surtout s'est généralisé, car l'ozone agit sur l'eau non seulement par ses propriétés microbicides, mais encore pour diminuer dans de notables proportions la teneur en ammoniaque libre, en ammoniaque albuminoïde et en matières organiques.

¹ W. SIGMUNDS, *C.-B. Bakterol. u. Parasitenkunde*, Prague (1905).

² CHAPPUIS, *Bull. Soc. Chim.*, **35**, 290 (1885). — MAILFERT, *Comptes rendus*, **119**, 951 (1884). — Cf. DE LA COUX, *loc. cit.*, pp. 43, 273 à 363.

CONCLUSIONS

Plusieurs conclusions générales nous paraissent se dégager des pages qui précèdent.

1. Dans toutes les réactions où l'ozone agit sur des composés saturés, il se comporte, en raison de sa nature endothermique, comme un agent incomparablement plus actif que l'oxygène lui-même ; mais généralement son action ne diffère pas essentiellement dans ses résultats de celle qu'exercent d'autres oxydants. Il fournit comme eux de l'oxygène à l'état dit naissant, produit par la décomposition de sa molécule.

2. L'ozone est essentiellement *un réactif des composés non saturés*. Il s'additionne aux doubles et triples liaisons à la manière des halogènes, et grâce à cette propriété il peut être employé utilement, pour mettre en évidence *l'existence* et le *nombre* des liaisons éthyliques dans un composé organique non saturé. Il complète ainsi heureusement les halogènes dans les indications qu'ils fournissent.

3. La netteté avec laquelle se scindent la plupart des ozonides permet en outre de fixer la *place* des doubles liaisons dans les molécules organiques.

Nous avons, au cours de ce travail, indiqué de nombreuses applications de cette propriété, qui fait de l'ozone un précieux réactif pour la *détermination des constitutions en chimie organique*.

4. L'emploi de l'ozone est en outre applicable à la *solution des problèmes de stéréoisomérisation* créée par les doubles liaisons. Les études faites sur les acides crotonique et isocrotonique, maléique et fumarique, oléique et élaïdique, ne laissent aucun doute à ce sujet.

5. Nous sommes encore redevables à l'ozone de la connaissance de données théoriques intéressantes sur la question si controversée de la structure du noyau benzénique.

6. Enfin l'emploi de l'ozone est applicable à la préparation de toute une série de composés dont l'obtention était très difficile par d'autres méthodes : aldéhydes, amino-aldéhydes, aldéhydes-cétones, dialdéhydes-cétones et acides-aldéhydes.

7. A côté de ces avantages considérables, la méthode nouvelle présente quelques inconvénients, en dehors de la nécessité d'une installation spéciale pour la production d'ozone à haute teneur. C'est d'abord le danger inhérent aux réactions de l'ozone sur les composés organiques, danger d'explosion au cours de la préparation ou de la manipulation des ozonides. Cette circons-

tance oblige à travailler sur de faibles quantités de substance et, par suite, à répéter un certain nombre de fois les opérations.

C'est ensuite la difficulté de purifier les ozonides, et par suite de déterminer exactement leur composition.

Enfin, la migration des doubles liaisons, pour rare qu'elle puisse être, ne semble pas impossible. Les résultats obtenus dans la série citronnellique et dans la série terpénique, par exemple, invitent évidemment à une certaine prudence dans les conclusions basées exclusivement sur la nature des produits formés par action de l'ozone.

Quoi qu'il en soit, aux nombreux résultats exposés au cours de ce travail et dont la plupart constituent dès à présent des réactions classiques, par leur caractère de généralité et de simplicité, on peut mesurer la fécondité du merveilleux réactif si anciennement connu et pourtant si longtemps ignoré que C. HARRIES a révélé aux chimistes organiques.

TABLE ALPHABÉTIQUE

- Acétylène, 89.
 Acides non saturés, 49.
 Acide β -anisallévlrique, 53.
 — aspartique, 33.
 — β -benzallévlrique, 53.
 — brassidique, 51.
 — cinnamique, 52.
 — citronnellique, 54.
 — cholique, 52.
 — crotonique, 50.
 — élaïdique, 51.
 — érucique, 51.
 — β -fencholénique, 87.
 — fumarique, 50.
 — glutamique, 33.
 — isocrotonique, 50.
 — linoléique, 52.
 — maléique, 50.
 — oléique, 50.
 — phénylpropiolique, 90.
 — ricinoléique, 52.
 — stéarolique, 89.
 — urique, 34.
 Alanine, 33.
 Albumine, 33.
 Alcools, 26.
 Alcool allylique, 42.
 — éthylique, 27.
 — méthyllque, 27.
 Aldéhydes, 29.
 Aldéhyde β -oxypropionique, 28.
 — cinnamique, 44.
 Allylacétone, 46.
 Allylamine, 57.
 Amines aromatiques, 32.
 Amino-acides, 33.
 Amylène, 38.
 Anéthol, 59.
 Aniline, 32.
 Asparagine, 33.
 Benzaléthylméthylcétones, 48.
 Benzalpropylméthylcétone, 48.
 Benzène, 62.
 Bombycistéline, 43.
 Bromoallylhippuramide, 58.
 Buccocamphre, 86.
 Caoutchouc, 74.
 Carbonyl-ferrocyanure de potassium, 34.
 Carburés saturés, 23.
 Carvomenthène, 83.
 Carvone, 85.
 Caséine, 33.
 Cédrene, 84.
 Cétones non saturées, 46.
 Cholesténone, 49.
 Cholestérine, 43.
 Chloroforme, 24.
 Chlorure d'allyle, 38.
 Chlorure de triméthylallylammmonium, 57.
 Citral, 44.
 Citronellal, 54.
 Citronellol, 55.
 Corps gras, 53.
 Cycloheptène, 72.
 Cyclohexène, 70.
 Cyclooctadiène, 72.
 Cyclopentène, 69.
 Cyanure de potassium, 34.
 Dérivés iodés aromatiques, 32.
 Dérivés polyhalogénés de l'éthylène, 24.
 Diallyle, 40.
 Dibrométhylène symétrique, 26.
 Dichloro-dibromo-éthylène, 26.
 Dicyclo-octadiène, 73.
 1-3-Dihydrotoluène, 71.
 Dihydroxylène, 71.
 1-1-Diméthylcyclohexanediène-2-5, 72.
 Diméthylheptadiène, 40.
 Diméthylhepténol tertiaire, 43.
 Diméthylpentadiène, 40.
 Diosphénol (buccocamphre), 86.
 Diphényle, 68.
 Dynamite, 34.
 Dulcite, 29.
 Élémcine, 61.
 Estragol, 59.
 Éthane, 23.

- Éthers oxydes, 30.
 Éthylène, 36.
 — tétrabromé, 26.
 — tétrachloré, 25.
 Eugénol, 59.
- Ferrocyanure de potassium, 34.
 Fumarate de méthyle, 50.
- Gaz d'éclairage, 34.
 Géraniol, 56.
 Glycérides, 53.
 Glycérine, 28.
 Glucose, 29.
 Glycocolle, 33.
 Glycol, 27.
 Gutta-percha, 74.
- Hexylène, 38.
 Huile de colza, 54.
 — de lin, 54.
 — de maïs, 54.
 — d'olive, 54.
 — de ricin, 54.
 Hydroquinone, 31.
- Indigo, 34.
 Iodobenzène, 32.
 Isoéfémicine, 61.
 Isoeugénol, 59.
 Isosafrol, 59.
- Leucine, 33.
 d-Limonène, 82.
 Linalool, 56.
- Mannite, 29.
 Matières albuminoïdes, 33.
 Δ^{1-9} -menthadiène, 82.
 Δ^{1-9} -menthadiène-one-6, 85.
 Méthane, 23.
 Δ^1 -menthène-8-ol, 84.
 Mésitylène, 65.
 O-méthoxybenzylidènebutanone, 49.
 Δ^1 -méthylcyclohexénone-3, 84.
 Méthylhepténol secondaire, 42.
 — tertiaire, 42.
 Méthylhepténone, 47.
 Myrcène, 41.
- Naphtalène, 66.
 Nitroglycérine, 34.
- OEnanthol, 29.
 Orthoxylène, 65.
 Oxyde d'éthyle, 30.
 — de mésityle, 46.
 Oxy-méthylène-menthone, 86.
 Ozonides, 16.
- Phénanthrène, 68.
 Phénols, 31.
 Phénol, 31.
 Phénylalanine, 33.
 1-phénylbutène, 39.
 Phénylbuténylamine, 58.
 1-phényl-3-méthylbutène-2, 39.
 Phorone, 47.
 Phosphate de 1-phényl-3-aminobutane, 39.
 Phytostérines, 43.
 Picrate de potasse, 34.
 Pinène, 81.
 Polycyclo-octadiène, 73.
 Propylène, 38.
 Pulégone, 85.
 Pyrocatechine, 31.
- Résorcine, 31.
- Saccharose, 30.
 Safrol, 59.
 Santalol, 43.
 Santène, 84.
 Sérine, 33.
 Stilbène, 39.
 Sucres, 29.
- Tannin, 32.
 Terpinéol, 84.
 Tétrahydrotoluènes, 71.
 Thébaine, 87.
 Toluène, 65.
 p-Toluidine, 32.
 1-1-3-triméthylcyclohexène, 71.
 Trioléine, 53.
 Tryptophane, 33.
 Tyrosine, 33.
- m-Xylène, 65.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
GÉNÉRALITÉS	7
Cas du carbone doublement lié à l'oxygène	8
Cas du carbone doublement lié au carbone	11
Les stéréoisomères devant l'ozone	14
Cas du carbone triplement lié au carbone	15
Cas du carbone doublement lié à l'azote	15
Les ozonides	16
Oxydation par l'ozone et autoxydation	20

PREMIÈRE PARTIE

OXYDATION SIMPLE

Carbures saturés	23
Dérivés halogénés de l'éthylène	24
Alcools	26
Aldéhydes. Sucres	29
Éthers oxydes	30
Phénols	31
Amines aromatiques	32
Dérivés iodés aromatiques	32
Amino-acides	33
Matières albuminoïdes	33
Composés divers	34

DEUXIÈME PARTIE

Action de l'ozone sur les composés éthyléniques	35
---	----

CHAPITRE I

ACTION DE L'OZONE SUR LES LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES EN CHAÎNE ACYCLIQUE

Carbures éthyléniques	36
Alcools non saturés	42
Aldéhydes non saturés	44
Acétones non saturées	46
Acides non saturés	49
Glycérides et corps gras	53
Série du citronellal	54
Amines non saturées	57
Éthers de phénols	58

CHAPITRE II

ACTION DE L'OZONE SUR LES CARBURES AROMATIQUES

Ozobenzène.	62
Ozotoluène.	65
Diozonide du naphthalène.	66
Tétraozonide du diphenyle	68

CHAPITRE III

ACTION DE L'OZONE SUR LES DOUBLES LIAISONS EN CHAÎNE HYDROCYCLIQUE

Carbures hydrocycliques non saturés.	69
Caoutchouc et gutta-percha	74
Série terpénique.	81
Alcaloïdes	87

TROISIÈME PARTIE

Action de l'ozone sur les composés acétyléniques.	89
---	----

QUATRIÈME PARTIE

Principales applications industrielles de l'ozone.	91
CONCLUSIONS	94

33706. — TOURS, IMPRIMERIE MAME
